

Strukturelle und kinetische Untersuchungen des Zeolithkollaps



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

Zur Erlangung des akademischen Grads doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller Universität Jena
von Dipl.-Chem. Theresia Mechthild Palenta
geboren am 30.08.1988 in Wittenberg, Deutschland

Gutacher:

1. Prof. Dr.-Ing. Lothar Wondraczek, Jena
2. apl. Prof. Dr. Michael Schmitt, Jena

Tag der Verteidigung: 2. Mai 2018

Für meine Familie

Was wir wissen, ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen, ein Ozean.

Sir Isaac Newton

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Professor Lothar Wondraczek für die Bereitstellung dieses interessanten Themas bedanken. Unter seiner fachkundigen Betreuung konnte ich in einer großen internationalen und sehr gut ausgestatteten Arbeitsgruppe forschen. Außerdem gilt ein großer Dank Sindy Fuhrmann für ihre umfangreiche Unterstützung bei Experimenten, Datenanalyse und Manuskriptgestaltung sowie für zahlreiche erhellende Diskussionen. Für die Einführung in die Welt der Molekulardynamik-Simulationen sowie die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und ihr Engagement für mein Projekt sei Professor Marek Sierka und Andreas Erlebach ganz herzlich gedankt. Weiterhin möchte ich mich ausgiebig bei Nadja Buchert bedanken, die in den letzten Jahren verschiedenste Messungen für mich durchgeführt hat und stets für ein sauberes und aufgeräumtes Labor sorgt.

Viele weitere Kollegen der Glaschemie haben mich durch die von ihnen durchgeführten oder assistierten Messungen unterstützt, wofür ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken möchte. Das sind im einzelnen Christian Zeidler, Doris Möncke, Felix Lind, Dietmar Güttler, Matthias Müller, Steffi Ebbinghaus, Christian Bocker und Claudia Siedler. Für die stets akkurate und zeitnahe Probenpräparation sei Gabriele Möller gedankt.

Bei der Darstellung der Simulationsstrukturen wurde ich maßgeblich von Peter Zhiwen Pan unterstützt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Allen Bürokolleginnen und -kollegen der letzten Jahre möchte ich für die immer freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Für ihr unermüdliches Bemühen um Organisation von Terminen, Finanzen, Bestellungen und vielen weiteren Dingen sei Ute Böttger ganz herzlich gedankt. Ein weiterer Dank gebührt ganz generell allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls GC II für ihr kollegiales Miteinander, spannende Diskussionen, sprachliche Weiterbildung und die Mensarunde. Im einzelnen sind das Lenka, Bruno, René, Kristin, Ferdinand, Garth, Guilherme, Karsten, Dominik, Benjamin, Quyen, Roman, Jan, Aaron, Jelena, Elham, Mariana, Yuko, Gao, Caio, Omar, Courtney, Thien, Gohar und Shigeki. Außerdem wurde ich auch in der CMS-Gruppe ganz herzlich aufgenommen, wofür ich sehr dankbar bin.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Uwe Hoppe für die Durchführung und Auswertung der WAXS-Messungen, bei Harald Mutschke für die Unterstützung bei den IR-Reflexionsmessungen, Johannes Buchheim für die Anfertigung der EDX-Messungen und Professor Wilhelm Schwieger für die Zurverfügungstellung diverser Zeolithproben.

Auch, wenn sie keinen Eingang in diese Arbeit gefunden haben, möchte ich Anne Östreicher für ihr Engagement bei den HT-XRD-Messungen danken und Professor Scott Mixture für die diesbezügliche Kooperation.

Ein weiterer herzlicher Dank gilt Professor Schmitt für seine Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen.

Neben meinem Arbeitsumfeld haben natürlich auch meine Freunde und Familie ganz entscheidend zur Entstehung und vor allem dem Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Deswegen möchte ich mich an dieser Stelle auch ganz herzlich bei allen Freunden aus Jena und anderswo auf der Welt für all die spannenden, schönen, kreativen und außergewöhnlichen Aktionen, alle Gespräche, Begegnungen und Feiern der letzten Jahre bedanken. Darüber hinaus gebührt meiner Familie, insbesondere meiner Schwester, meinen Eltern und Schwiegereltern ein umfassender Dank, da ohne sie diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Zu guter Letzt geht mein größtes Dankeschön an meinen Mann und meinen Sohn. Ersterem möchte ich ganz konkret für das ausdauernde Korrekturlesen und Beratung bei allen mathematisch physikalischen Fragestellung danken, aber vor allem bin ich beiden für ihre Liebe, ihr Vertrauen und ihre unmöglichen Spinnereien dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
Kurzzusammenfassung	1
Abstract	1
1 Einleitung	3
2 Grundlagen und Methoden	7
2.1 Zeolithe	7
2.1.1 Systematik und Aufbau	7
2.1.2 Synthese	8
2.1.3 Anwendung	11
2.2 Glas	11
2.2.1 Strukturkinetik am Glasübergang	12
2.2.2 Netzwerkhypothese	16
2.2.3 Kristallisation	17
2.3 Festkörperamorphisierung	18
3 Experimentelles	21
3.1 Proben und Probenherstellung	21
3.2 Röntgenbeugung	23
3.3 Ramanspektroskopie	24
3.4 IR-Reflexion	24
3.5 Fluoreszenzspektroskopie	25
3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Wärmekapazitätsbestimmung	25
3.7 Weitwinkelröntgenstreuung	26
3.8 Festkörperkernspinresonanzspektroskopie	26
3.9 Details der Molekulardynamik-Simulationen	27

4 Untersuchungen zum thermisch induzierten Kollaps am LSX	29
4.1 Ex-situ-Untersuchungen	29
4.2 In-situ-Untersuchungen	33
4.3 Vergleich von Glas und amorphisiertem Zeolith	38
4.4 Zusammenfassung	54
5 Nachweis eines mehrstufigen Kollapsprozesses durch MD-Simulationen am SiO₂-Faujasit	57
6 Untersuchungen zum zweistufigen Kollapsprozess mittels Fluoreszenz- und Röntgenbeugungsmessungen an Eu³⁺-ausgetauschtem LSX	69
6.1 statische Untersuchungen	70
6.2 dynamische Untersuchungen	77
6.3 Zusammenfassung	80
7 Zusammenfassung	83
Literaturverzeichnis	85
Anhang	113
1 Fitdaten der <i>in-situ</i> -Hochtemperatur-XRD-Messungen	113
2 Fitdaten der dynamischen Lebenszeitfluoreszenzmessungen	115
Selbstständigkeitserklärung	116

Abkürzungsverzeichnis

A_s	Asymmetrieverhältnis
C_p	spezifische Wärmekapazität [J/(g K)]
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Differenzkalorimetrie
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
η	Viskosität [Pa s]
FAU	Zeolithstrukturgruppe des Faujasits
HDA	high density amorphous
HT	Hochtemperatur
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry - optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
IR	Infrarot
IZA	international zeolite association - Internationale Zeolithvereinigung
KOZ	Koordinationszahl
λ	Wellenlänge [nm]
LDA	low density amorphous
LSX	low silica zeolite X
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance - Festkörperkernspinresonanz
MD	Molekulardynamik
M_xO bzw. N_yO	beliebige Metalloxide, der entsprechenden Zusammensetzung
NAT	Zeolithstrukturgruppe des Natrolits
NPT	Simulation bei der Teilchenanzahl (N), Druck (P) und Temperatur (T) konstant gehalten werden
NVT	Simulation bei der Teilchenanzahl (N), Volumen (V) und Temperatur (T) konstant gehalten werden
RMC	Reverse Monte Carlo
SEM	Scanning Electron Microscopy - Rasterelektronenmikroskopie
T	Temperatur [K oder °C]
T_f	fiktive Temperatur [K oder °C]
T_g	Glastransformationstemperatur [K oder °C]
T_M	Schmelztemperatur [K oder °C]

T_K	Kauzmanntemperaur [K oder °C]
T-Atom	Tetraederatom (in dieser Arbeit Si oder Al)
τ	Relaxationszeit
UV	Ultraviolett
XRD	X-ray diffraction - Röntgenbeugung

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines Faujasitkäfigs mit Benennung der Sekundärbausteine. Die Ecken stellen jeweils ein Tetraederatom dar, die Sauerstoffatome auf den Kanten wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.	8
2.2	Schematische Darstellung des Kauzmann-Paradoxon anhand des Wärmekapazitätsverlaufs bzw. des Verlaufs des spezifischen Volumens.	13
2.3	Schematische Darstellung eines typischerweise experimentell ermittelten Viskositätsverlaufes (violett) und der extrapolierten Modelle VFT (grün) und MYEGA (rot). An der rechten Ordinate sind die den Viskositätswerten entsprechenden Relaxationszeiten aufgetragen.	15
2.4	Schematische Darstellungen der typischen Beziehung zwischen Keimwachstum, Keimbildung und Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur (links) und der Beziehung von freier Oberflächenenergie und freier Volumenenergie, die den kritischen Keimradius bedingt (rechts).	17
2.5	Schematische Darstellung der Festkörperamorphisierung auf Grundlage des Phasendiagramms von Wasser.	19
3.1	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des unbehandelten Zeolithen LSX (links) und nach Temperaturbehandlung bei 790 °C für 2 h (Mitte), sowie eine schematische Darstellung der Faujasitstruktur (rechts).	21
3.2	Schematische Darstellung des Simulationsablaufs.	27
4.1	Röntgendiffraktogramme der 2 h bei der angegebenen Temperatur behandelten LSX Proben.	30
4.2	Links: <i>Ex-situ</i> -Ramanspektren des 2 h temperaturbehandelten LSX. Rechts: <i>Ex-situ</i> -Ramanspektren der zeitabhängigen Temperaturbehandlung bei 790 °C.	32
4.3	Exemplarische DSC-Kurve eines Aufheizvorganges (links) und Ausschnitte der C_p -Kurven bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (mitte) von unbehandeltem LSX. Rechts: Kissinger-Auftragung für die Amorphisierung und Rekristallisation von Carnegieit (Car) und Nephelin (Neph). Die Linien entsprechen den linearen Fits der Daten mit dem Anstieg m	33

4.4	Darstellung der in den Hochtemperatur-XRD-Messungen untersuchten Netzebenen-scharen, v.l.n.r. $\{111\}$ bei $6^\circ 2\theta$, $\{220\}$ bei $10^\circ 2\theta$, $\{533\}$ bei $22^\circ 2\theta$ im Diffraktogramm des Faujasits sowie $\{111\}$ bei $20^\circ 2\theta$ im Diffraktogramm des Carnegieits.	34
4.5	Links: Verlauf des $\{111\}$ -Reflexes während der isothermen HT-XRD-Messung bei 836°C . Mitte: Auftragung der Fläche des $\{111\}$ -Reflexes über die Zeit und Fit nach Gleichung (4.2). Rechts: Arrheniusauftragung für die Reflexe $\{111\}$ (rot) und $\{533\}$ (türkis).	34
4.6	Links: Auftragung der Fläche des $\{111\}$ - und $\{220\}$ -Reflexes über der Temperatur für je vier verschiedene Heizraten. Rechts: Kissingerauftragung für beide Reflexe aus den jeweiligen Wendepunkten von links.	36
4.7	Links: Auftragung der Fläche des $\{111\}$ -Reflexes des Carnegieits über der Zeit für drei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Arrhenius-Plot für die Rekristallisation von Carnegieit.	37
4.8	Wärmekapazitätsmessungen des unbehandelten LSX (schwarz), des amorphi-sierten LSX (rot) und des LSX-Glases (grün). Die Aufheizrate für alle Mes-sungen betrug 20 K/min	38
4.9	Links: Ausschnitt der Hochtemperatur-XRD-Messungen des LSX-Glases durch-geführt in Intervallen von 10 K von 700°C bis 1350°C . Rechts: Ausgewählte Diffraktogramme, mit den zugeordneten Phasen Hoch-Cristobalit, Carnegi-eit und Nephelin. Die Einfügung zeigt den Bereich von $39^\circ 2\theta$ bis $42^\circ 2\theta$ im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C	39
4.10	Normierte sowie temperatur- und frequenzkorrigierte Ramanspektren des amor-phisierten LSX und des schmelzgegossenen Glases,(Laserwellenlänge: 514 nm , Vergrößerung: 20-fach)	41
4.11	Röntgenstrukturfaktoren von vier LSX Proben. Links: Vergleich von kristal-linem und amorphen LSX sowie einer Glasprobe. Rechts: Vergleich der ver-schiedenen Glasproben sowie des amorphen LSX mit dem Glas. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die oberen Kurven verschoben.	44
4.12	Die Realraumkorrelationsfunktion $T(r)$ der in Abbildung 4.11 dargestellten $S(Q)$'s sind, bis zu einem Abstand von 1 nm . Die Steilheit des Anstieges der Kurven ist abhängig von der durchschnittlichen Atomdichte, welche für den kristallinen Zeolith größer ist. Die ersten Peaks sind den entsprechenden Atompaa-ren zugeordnet.	44

4.13	Korrelationsfunktionen berechnet mit und ohne Dämpfung: Die gepunkteten schwarzen Linien entsprechen den experimentellen und die dicken ockerfarbenen Linien den Modelldaten der vier LSX Proben. Die Fits wurden an den experimentellen $T(r)$ Kurven mit Lorch Dämpfung durchgeführt. Die partiellen Korrelationsfunktionen der Si-O (violett), Al-O (grün), Na-O (orange) und O-O (rot) Paare sind zur besseren Sichtbarkeit nach unten verschoben.	46
4.14	Links: Darstellung der ^{29}Si MAS-NMR Spektren. Die Einfügung zeigt die Spektren im gesamten Messbereich (MAS = 10 kHz). Rechts: Darstellung der ^{27}Al MAS-NMR Spektren (MAS = 12,5 kHz). Beide Spektren wurden in einem 4 mm Rotor bei einer magnetischen Flussdichte von 9,4 T gemessen.	50
4.15	Links: C_p -Kurven von insgesamt acht unterschiedlich gekühlten Proben, vermessen mit einer Aufheizrate von 20 K/min. Alle Kurven wurden auf den Wert 1,3 J/gK bei 964 °C normiert. Mitte: Auftragung der fiktiven Temperaturen T_f gegen die logarithmische Abkühlrate. Die Daten wurden mit erwähnter Gleichung linear gefittet. Die senkrechte Linie entspricht dem T_f des amorphen Zeolithen. Rechts: Tabellarische Listung der gemessenen T_f -Werte.	51
4.16	Schwingungsspektroskopiespektren der unterschiedlich schnell gekühlten Glasproben. Links: Ramanspektren, die Einfügung zeigt eine Vergrößerung der Schulter bei $\sim 560\text{ cm}^{-1}$. Rechts: IR-Reflektion mit anschließender Kramers-Kronig-Transformation.	53
5.1	Verläufe der Gesamtenergie (oben) und des internen Druckes (unten) über alle Volumenschritte und für alle Temperaturen. Die Strukturen in der Mitte entstammen der Simulation bei $T = 1200\text{ K}$	58
5.2	Links oben: Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{SiO}}(r)$ normiert auf die Anzahl der Atome und das Zellvolumen. Der Bereich von 3 Å bis 7 Å ist auf die rechte Achse skaliert. Die entsprechenden Simulationen wurden bei $T = 800\text{ K}$ durchgeführt. Rechts oben: Halbwertsbreite des ersten Maximum der Paarverteilungsfunktion für alle Volumenschritte und alle simulierten Temperaturen. Unten: jeweils ein Vierer- und ein Sechsering mit entsprechend gekennzeichneten Si-O Abständen aus der Simulation VOL0 (links) und VOL10 (rechts).	59
5.3	Entwicklung der Gesamtenergie (links) und des internen Drucks (rechts) von drei Simulationen, die bei $T = 1200\text{ K}$ durchgeführt wurden.	61
5.4	Aus der Simulation berechnete Diffraktogramme für verschiedene Volumenschritte bei $T = 800\text{ K}$. Alle Diffraktogramme wurden auf ihren intensivsten Reflex normiert, grau hinterlegt sind Bereiche in denen neue Reflexe auftreten.	63
5.5	Deformation von drei verschiedenen Ringstrukturen während der Simulation bei $T = 800\text{ K}$: ein einfacher Sechsering (links), drei kantenverknüpfte Viererringe (mitte) und ein Zwölfering. Die gesamte Simulation ist in 111 Einzelbilder aufgeteilt, die bei Gelb starten und in Grün enden.	63

5.6	Entwicklung des Doppel-Sechserings (oben) und des großen Faujasitkäfigs (unten) während der Simulation bei $T = 800$ K.	64
5.7	Gesamtenergie- (obere Graphen) und interner Druckverlauf (untere Graphen) der Dehnungssimulation beginnend bei VOL3 bis VOL6 bei $T = 800$ K (links) und $T = 1200$ K (rechts).	65
6.1	Links: Diffraktogramme von Eu-LSX und LSX mit zugeordneten Kristallstrukturen. Beide Diffraktogramme sind auf den (111)-Reflex normiert. Rechts: Schematische Struktur des Faujasitnetzwerkes in dem einigen kristallografischen Positionen gekennzeichnet sind.	70
6.2	Diffraktogramme (links) sowie Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzspektren (rechts) der Proben, die bei geringen Temperaturen (oben), 830°C (Mitte) und 850°C (unten) behandelt wurden. Die Einfügung oben rechts zeigt das Fluoreszenzspektrum von LSX aufgenommen von 400 nm bis 750 nm . Die Fotografien in der Mitte zeigen die zu Tabletten gepressten Proben unter UV-Licht.	71
6.3	Das Asymmetrieverhältnis A_s (das Verhältnis des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs über den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang) über der Behandlungszeit für die zwei Probenserien, die bei 830°C und 850°C behandelt wurden. Die Linien dienen nur der optischen Orientierung.	76
6.4	Thermogravimetriesignal des EuLSX von 40°C bis 1300°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min	77
6.5	Links: Normierte und bei Raumtemperatur gemessene Abklingkurven und rechts: die Auftragung der Lebenszeit über die Behandlungstemperatur der bei geringen Temperaturen behandelten Proben.	78
6.6	Normierte und bei Raumtemperatur gemessene Abklingkurven der links: 830°C und mitte: 850°C Serien und rechts: die Auftragung der Lebenszeiten über die Behandlungstemperatur. Für die meisten Proben dieser Serien wurden zwei Lebenszeiten festgestellt.	79

Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Zusammensetzung des originalen LSX ermittelt mit ICP-OES und des Eu-LSX bestimmt mittels EDX. Me bezeichnet die Summe der Alkali- und Europiumionen.	22
3.2	Massendichte ρ , Zellparameter a und Volumen V der würfelförmigen simulierten Einheitszellen VOL0 bis VOL12 bei $T = 1200$ K.	28
4.1	Ramanbandenzuordnung zu den in Abbildung 4.2 dargestellten Spektren. . .	31
4.2	Aktivierungsenergien E_a in (kJ mol^{-1}) für Amorphisierung und Rekristallisation aus Kissinger- und Ozawa-Auswertung der DSC-Messungen sowie jene Werte die aus dynamischen und isothermen XRD-Messungen.	35
4.3	Parameter der Gauß-Funktion, welche bei den Fits der $T(r)$ Funktionen für die drei gepulverten LSX Proben in Kapillaren und das feste Glasscheibchen benutzt oder erhalten wurden. Die mit einem Sternchen markierten Parameter für den kristallinen LSX wurden bei allen Proben konstant gehalten.	47
1	Fitdaten der mit Formel (4.2) angepassten Fläche $A(\{111\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messung.	113
2	Fitdaten der mit Formel (4.2) angepassten Fläche $A(\{533\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messung.	113
3	Die für die Kissingerauftragung nach Gleichung (4.1) verwendeten Parameter aus den dynamischen <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messungen. (T_{WP} - Temperatur des Wendepunkts als Temperatur der größten Reaktivität)	113
4	Fitdaten der mit Formel (4.4) angepassten Fläche $A(\{111\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messung.	114
5	Fitergebnisse der Arrhenius- bzw. Kissingerauftragungen aller <i>in-situ</i> Messungen aus Kapitel 4.2.	114
6	Fitdaten der Fluoreszenzabklingkurven zur Ermittlung der Lebenszeit.	115

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung des Zeolithkollapses, wobei zwei Hauptaspekte beleuchtet werden sollen. Zuerst wird der Frage nachgegangen, ob der amorphisierte Zeolith eine Näherung an das perfekte Glas nach dem Kauzmann-Paradox darstellt. Diesem kann sich auf dem klassischen Weg der Unterkühlung einer Schmelze nicht beliebig stark angenähert werden, sodass die Amorphisierung einer hochsymmetrischen kristallinen Struktur eine interessante Alternative darstellt. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die vollständig röntgenamorphisierte Endphase in ihren strukturellen Eigenschaften einem klassischen schmelzgegossenen Glas entspricht.

Da der Kollapsprozess von Greaves [1] als zweistufig postuliert wird, ist die zweite Frage, die nach der Existenz und der Beschaffenheit der zuerst auftretenden Übergangsphase. Als entscheidender Schritt kann dabei das Aufzeigen der generellen Mehrstufigkeit des Kollapsprozesses mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen und Fluoreszenzuntersuchungen an Eu^{3+} -ausgetauschtem Zeolith gesehen werden.

Abstract

An amorphized zeolite is widely suggested to be a good approximation for the perfect glass according to the Kauzmann paradox, which cannot be reached with arbitrary precision via the classical procedure of super-cooling a melt. However, this work shows that the completely amorphized end phase of the thermally induced zeolite collapse corresponds in its structural properties to a melt-quenched glass.

On the other hand, fluorescence investigations on Eu^{3+} exchanged zeolites and molecular dynamics simulations support the general two-step character of the zeolite collapse proposed by Greaves [1]. Thus, there is a transition phase in the amorphization process which remains a candidate for a perfect glass and suggests itself as subject of further investigations.

1 Einleitung

Im Ganzen liegen [im Zeolithen] sehr locker gepackte Strukturen vor, die von vornherein bei Erhitzung eine Gitterumwandlung weit vor dem Schmelzpunkt erwarten lassen.

Werner Schmitz [2]

Dieses Zitat entstammt einer der ältesten Publikation über den Zeolithkollaps aus dem Jahre 1977. Da sie auf Deutsch abgefasst ist, ist sie recht unbekannt geblieben, beschreibt und erklärt aber schon vieles, was noch zahlreiche weitere Wissenschaftler in den darauffolgenden Jahren bis in die Gegenwart beschäftigen wird. Der Zeolithkollaps ist ein erwartbares Phänomen. Ebenso wie ein Kartenhaus bei immer stärker werdenden Vibrationen seiner Unterlage irgendwann zusammenbrechen wird, so gibt auch das offeneporige weite Netzwerk von Zeolithen unter Energiezufuhr irgendwann nach und kollabiert in eine ungeordnete Phase, die auch einen Glasübergang aufweist. Dennoch ist noch vieles insbesondere im Ablauf dieses Prozesses unvollständig verstanden.

Etliche Jahre waren die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet vor allem phänomenologischer Natur und untersuchten verschiedene Amorphisierungsbedingungen und das Rekristallisationsverhalten der amorphen Phase. Einen wichtigen Wendepunkt markiert die Arbeit von Neville Greaves *et al.* aus dem Jahr 2003 [1]. Er ist der Erste, der den Fokus auf die strukturellen Abläufe während des Kollapses legt und eben für diesen eine Zweistufigkeit postuliert. Dieses Modell wird anschließend von vielen vor allem für Druckamorphisierungsreaktionen [3,4] und Simulationen [5–7] aufgegriffen. Auf die Beschaffenheit der einzelnen Phasen und die entsprechenden Übergänge wird im zweiten Teil der Einleitung eingegangen werden.

Die ersten systematische Untersuchungen zum Zeolithkollaps stammen, wie bereits erwähnt, von Schmitz aus dem Jahre 1977 [2] sowie von Hitoshi Mimura und Takuji Kanno aus dem Jahre 1980 [8]. Letztere untersuchten sechs verschiedene Zeolithe mit Na, Sr und Cs als ladungsausgleichenden Ionen auf ihre Amorphisierungs- und Rekristallisationseigenschaften. Zusammen mit den Arbeiten der folgenden Jahre [9–12] waren dies vor allem Untersuchungen, die auf die thermische bzw. hydrothermale Beständigkeit der Zeolithe zielten.

Mitte der 1990er Jahre begann die Gruppe um Cleo Kosanović mit ihren umfangreichen Arbeiten zum Zeolithkollaps, wobei sie zuerst die mechanische Amorphisierung durch kugelmahlen betrachtete [13–15], bevor sie auch zu thermischer Amorphisierung und Kinetikuntersuchungen sowohl des Zeolithkollapses als auch der Rekristallisationsprozesse überging [16–20]. Dabei wurde der Kollapsprozess bei isothermen ebenso wie bei dynamischen Untersuchungen stets als ein Prozess mit einer Kinetik erster Ordnung, also als monoexponentieller

Prozess betrachtet [18, 20].

Ebenfalls Mitte bis Ende der 1990 Jahre entstanden die ersten Publikationen zur Druckamorphisierung von Zeolithen [21–23], in denen auch erstmals ein Vergleich mit „thermischen“ Glas vorgenommen wurde [21]. Außerdem wurde zum ersten Mal die Reversibilität der Druckamorphisierung beschrieben [24].

In der bereits erwähnten Arbeit von Greaves *et al.* [1] wiederum wurde das erste Mal der thermische Kollaps mit der Druckamorphisierung verglichen und für die selben Kollapszeiten als vom Ablauf identisch beschrieben. Diese Erkenntnis ist nicht offensichtlich, da der optisch beobachtbare Endzustand nicht derselbe ist. Während nach der Druckamorphisierung keine Zeolithpartikel mehr erkennbar sind [1], liegen diese nach der thermischen Amorphisierung nahezu unverändert vor [16, 25]. Die weitaus bedeutendere These der Veröffentlichung von Greaves *et al.* [1] ist jedoch der Umstand, dass er den Zeolithkollaps als zweistufigen Prozess beschreibt, in dem zuerst eine weniger dichte amorphe Phase (low density amorphous - LDA) durchschritten wird, bevor der Kollaps in einer dichteren amorphen Phase (high density amorphous - HDA) endet. Dieses Konzept des Polyamorphismus, des Vorliegens von mehreren, strukturell verschiedenen amorphen Phasen während eines Umwandlungsprozesses, ist unter anderem aus Druck- und Temperaturuntersuchungen an Eis bekannt, welche zur Amorphisierung führen [26]. Die Benennung in LDA und HDA erfolgte durch Ponyatovsky und Barkalov [27].

Cohen *et al.* betont, dass bei der Festkörperamorphisierung, vor allem durch Druck, in zwei generell verschiedene Umwandlung unterschieden werden muss [28]. Einerseits existieren druckamorphisierte Materialien, die mit einem klassischen Glas verglichen werden können, da sie nicht mehr in topologischer Äquivalenz zu ihrem Ausgangskristall stehen. Andererseits aber gibt es auch eine Klasse von Materialien, die zwar Austausch- und Umordnungsprozesse, aber keine Topologieänderung erfahren. Dieses Konzept lässt sich auch auf die Übergänge während des Zeolithkollaps übertragen. Der LDA-HDA-Übergang läuft unter Topologieänderung und irreversibel ab [5, 29], sodass die entstehende Phase mit einem klassischen Glas verglichen werden kann [30].

Der Übergang vom Zeolithen zur LDA Phase wiederum verläuft in Experimenten und Simulationen reversibel [3, 5], sodass nicht von einer Topologieänderung auszugehen ist und dieser Übergang demzufolge als Ordnungs-Ordnungs-Übergang zu betrachten ist [31], wie es auch die demnächst erscheinende Publikation von Wondraczek *et al.* bestätigt [32]. Die LDA-Phase wird außerdem durch eine rund 200 °C höhere T_g verglichen mit dem Glas derselben chemischen Zusammensetzung [29] und sehr geringe Fragilitäten $m \sim 13$ [33] charakterisiert, welche einer super-festen Flüssigkeit entsprechen. Reines SiO₂-Glas weist eine Fragilität von $m = 20$ auf. Greaves *et al.* erhält diese Daten durch die vergleichende Auftragung von Amorphisierungszeiten und Relaxationszeiten im Glas. Das setzt voraus, dass es sich um vergleichbare Prozesse handelt. Außerdem gilt grundsätzlich, dass eine amorphe Phase, die aus einem kristallinen hochporösen Material erhalten wird, wahrscheinlich eine sehr geringe

Entropie aufweist. Im Gesamten liegt folglich die Vermutung nahe, dass die LDA-Phase ein entscheidender Schritt in Richtung eines perfekten Glases nach der Definition von Kauzmann [34] wäre [33, 35].

Insgesamt bietet das Themengebiet des Zeolithkollaps demnach vielfältige Anknüpfungspunkte für weitere Forschung. In dieser Arbeit soll das Augenmerk auf drei interessante Teilaspekte gelegt werden. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Suche nach der LDA-Phase in *in-situ* und *ex-situ* amorphisierten Proben, der Kinetik des Kollaps- und Rekristallisationsprozesses sowie dem Vergleich der amorphen Phase mit einem schmelzgegossenen Glas. Es wird erwartet, dass durch den kollabierten Zeolith strukturelle Zustände zugänglich werden, die über den normalen Schmelzprozess nicht erreicht werden können.

Um weitere Einblicke in den Ablauf des Kollapsprozesses zu erhalten, wurden in Kapitel 5 Molekulardynamik-Simulationen am Modellsystem des SiO_2 -Faujasits vorgenommen, welche durch schrittweise Volumenreduktion der Elementarzelle den Weg von Zeolith bis zum Glas beschreiben. Auf diese Weise soll die Zweistufigkeit des Kollapses weiter belegt werden. Dass bei den einzelnen Simulationsschritten das Volumen konstant gehalten wird, ist im Vergleich zu den bisherigen Simulationen unter externem Druck [5, 7, 36] ein neuer Ansatz. Dadurch soll ein Temperatur-Druck-Bereich zugänglich werden, der weitere Aussagen über die LDA und den Übergang zur HDA ermöglicht, denn bisher wird der LDA-HDA-Übergang hauptsächlich über das Ende der Reversibilität des Kollapsprozesses beschrieben.

Abschließend widmet sich Kapitel 6 vergleichenden XRD- und Photolumineszenzuntersuchungen am Eu^{3+} -ausgetauschten Zeolith. Eu^{3+} soll dabei als Strukturindikatorion den Prozessablauf strukturell besser beleuchten und die Beschaffenheit der LDA-Phase beschreiben, bei der bisher nicht endgültig geklärt ist, ob es sich tatsächlich um eine amorphe Phase handelt.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Zeolithe

2.1.1 Systematik und Aufbau

Bei Zeolithen handelt es sich um natürlich vorkommende oder technisch hergestellte Gerüstsilikate mit sehr großen Elementarzellen, die hauptsächlich aus eckenverknüpften SiO_4 - und AlO_4^- -Tetraedern bestehen. Der Ladungsausgleich der AlO_4^- -Tetraeder erfolgt durch Anionen, die sich in den für Zeolithe typischen großen Käfigen und Kanälen befinden. Diese offenen, großräumigen Strukturen gehen mit einer geringen Netzwerkdichte einher, die zur Abgrenzung von dichteren Gerüstsilikaten verwendet wird. Die Grenze für Zeolithstrukturen liegt bei 19 bis 21 tetraedrisch koordinierten Netzwerkatomen (T-Atomen) je 1000 \AA^3 in Abhängigkeit von der kleinsten enthaltenen Ringstruktur (Siehe Abbildung 1 in [37]). In natürlichen Zeolithen kommen als Anionen häufig Alkali- oder Erdalkalitionen vor. Bei Zeolithsynthesen werden je nach Anwendungsgebiet aber auch d- und f-Elemente verwendet bzw. können später durch Ionenaustausch eingelagert werden. Auch kleine allgegenwärtige Moleküle und Ionen wie z.B. H_2O , H_3O^+ , OH^- und CO_2 werden in die Käfige integriert und tragen zur Stabilität des Gerüsts bei. Die natürlich vorkommenden Zeolithe werden in der Systematik der Minerale nach Strunz als Untergruppe G „Gerüstsilikate (Tektosilikate) mit zeolithischem H_2O ; Familie der Zeolithe“ von „Silikaten und Germanaten“ gelistet [38].

Die erste Einteilung von Zeolithen nach ihren Netzwerkstrukturen wurde 1974 von Meier und Olson vorgenommen [39]. Dieser Artikel, der die damals bekannten 27 Netzwerkstrukturen enthielt, kann als Vorgänger des *Atlas of zeolite framework types* betrachtet werden, der zuletzt 2007 in der 6. Auflage, herausgegeben von der Strukturkommission der Internationalen Zeolithvereinigung (IZA), erschienen ist [37]. Parallel zur gedruckten Form gibt es auf der Internetseite der IZA die regelmäßig aktualisierte Datenbank aller anerkannter Zeolithstrukturen. Diese umfasst aktuell 225 Strukturen (Stand August 2017) [40], von denen viele bisher nur bei synthetisch hergestellten Zeolithen nachgewiesen wurden. Jede Struktur wird mit einem Kürzel aus 3 Buchstaben benannt, die sich auf den Namen des Typminerals bezieht. So wird beispielsweise die Struktur, die nach dem Mineral Faujasit benannt ist, mit **FAU** abgekürzt. Unterbrochene Strukturen werden durch einen vorangestellten Bindestrich vor dem Kürzel gekennzeichnet.

Alle Zeolithstrukturen sind aus sogenannten Sekundärbausteinen aufgebaut (siehe Appendix C in [37]), die ihrerseits aus eckenverknüpften TO_4 -Tetraedern ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$), den

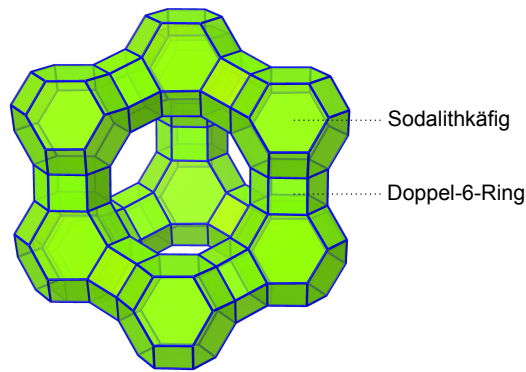


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Faujasitkäfigs mit Benennung der Sekundärbausteine. Die Ecken stellen jeweils ein Tetraederatom dar, die Sauerstoffatome auf den Kanten wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Primärbausteinen bestehen. Zu den Sekundärbausteinen zählen beispielsweise auch der Sodalithkäfig und der Doppel-6-Ring, die über Verknüpfung ihrer Sechseringe das kubische Faujasitgerüst mit seinem Superkäfig aufbauen, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

Beim in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten LSX-Zeolith (low silicate zeolite X) handelt es sich um einen Faujasit. Die Zwölferringe des Superkäfigs weisen einen Durchmesser von $7,4 \text{ \AA}$ auf und die Elementarzelle hat bei einer Kantenlänge von $24,3 \text{ \AA}$ ein Volumen von $14\,400 \text{ \AA}^3$ [40]. Die Besonderheit des LSX ist das fast ausgeglichene Verhältnis von Silizium und Aluminium, wodurch sich auch der Name ableitet.

2.1.2 Synthese

Die erste in einem Labor durchgeführte Zeolithsynthese ist aus dem Jahr 1862 dokumentiert. Damals konnte Sainte-Claire Deville erstmals Levyn synthetisch herstellen [41]. Auch wenn es sich bei dieser Herstellungsmethode bereits um eine Hydrothermalsynthese handelte, sind die heute großtechnisch angewendeten Verfahren zur Zeolithsynthese auf die Arbeiten von Richard Barrer und Robert Milton aus den 1940er und 1950er Jahren zurückzuführen [42–45]. Als Hydrothermalsynthese werden Verfahren bezeichnet bei denen wässrige Lösungen unter Druckeinwirkung bis maximal zum kritischen Punkt bei 374 °C flüssig gehalten werden, sodass unter diesen erhöhten Temperaturen eine Kristallisation erfolgen kann. Der erhöhte Druck und die erhöhte Temperatur führen zu einer besseren Löslichkeit von vielen Verbindungen. Natürliche hydrothermale Prozesse laufen vor allem in Gängen, Klüften und Spalten ab wobei die Kristallisation mehrere tausend Jahre dauern kann, dafür teilweise aber auch sehr große Einzelkristalle liefert. Die zur Zeolithherstellung genutzten Synthesen verlaufen auf weitaus geringeren Zeitskalen, mit weitaus kleineren Produkten. Grundsätzlich lassen sich Zeolithsynthesen in vier Phasen einteilen:

- Das Vermischen der Edukte, zumeist amorphe Silizium- und Aluminiumoxide mit Al-

kalihydroxiden und Wasser sowie evt. zusätzlich nötiger Templatverbindungen. Dies ergibt die sogenannte erste amorphe Phase, eine noch inhomogene Startphase von meist gelartiger Konsistenz.

- Die Gleichgewichtseinstellung bei der eine Vielzahl an chemische Reaktionen stattfindet, welche bereits zu einer kurzreichweitigen Ordnung führen. Diese zweite amorphe Phase weist dieselbe chemischen Zusammensetzung wie der spätere Zeolith auf.
- Im Schritt der Keimbildung werden wie in jeder Kristallisation erste äußerst kleine geordnete Bereiche der neuen Struktur ausgebildet.
- Beginnend an den ausgebildeten Keimen kann abschließend das Kristallwachstum erfolgen.

Dabei sind die Grenzen zwischen den einzelnen Phasen nicht immer zweifelsfrei festzustellen. Vor allem aber sind sie nicht notwendigerweise mit den Prozessschritten Ansetzen der Reaktionsmischung, Alterung des Gels, Aufheizen auf Prozesstemperatur und Halten bei dieser identisch. Mit der Aufreinigung der Produkte wird die Zeolithsynthese abgeschlossen. Da die Bindungen in Edukten und Produkt sehr ähnlich sind, ist auch der Enthalpieunterschied zwischen Edukten und Zeolith nicht sehr groß, sodass die Reaktion insgesamt als hauptsächlich kinetisch kontrolliert angesehen werden kann [46,47]. Durch die kinetische Kontrolle der Zeolithbildungsreaktion ist das genaue Einhalten der Vorschrift im Hinblick auf die Ausgangsstoffe, den pH-Wert, die Reaktionsgefäße, die Temperatur, den Druck und die Zeit besonders wichtig, um das gewünschte zumeist metastabile Produkt zu erhalten [48–50]. Einen großen Einfluss auf den Verlauf der Synthese hat erwartungsgemäß die chemische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Die Konzentrationsverhältnisse zwischen den verschiedenen Netzwerkoxiden ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), den Metallkationen und den Netzwerkoxiden ($\text{M}_x\text{O}/\text{TO}_2$), zwischen den verschiedenen Metallkationen ($\text{M}_x\text{O}/\text{N}_y\text{O}$) und zwischen Wasser und den Netzwerkoxiden ($\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$) beeinflussen die Zeolithstruktur, die chemische Zusammensetzung des Zeolithen, die Kristallisationskinetik und -temperatur, die Kristallitgröße sowie die Stabilität des Produkts [51–58]. Die chemische und thermische Stabilität ist insbesondere für ihren Einsatz in der Katalyse äußerst entscheidend. Beide Faktoren werden maßgeblich vom Aluminiumgehalt des Netzwerks bestimmt [59]. Um die Stabilität der Zeolithe zu verbessern wurden verschiedene Verfahren der Dealuminierung entwickelt, die sich in drei Gruppen einteilen lassen:

- die hydrothermale Behandlung mit Wasserdampf
- die chemische Behandlung mit beispw. halogenhaltigen Säuren, Salzen, SiCl_4 etc.
- eine Kombination aus beiden Verfahren [59].

Bei der hydrothermalen Dealuminierung wird der protonen- oder ammoniumionenhaltige Zeolith bei sehr hohen Temperaturen mit Wasserdampf behandelt. Dabei wird das Aluminium als $\text{Al}(\text{OH})_3$ abgeschieden. Die verbleibenden SiOH-Gruppen werden durch Si-Atome neu verknüpft [59, 60]. Bei der chemischen Behandlung werden die Aluminiumatome durch die zugesetzte Chemikalie als Aluminiumhalogenid herausgelöst [61, 62]. Der genaue Mechanismus der Neuverknüpfung ist noch unklar, Halasz *et al.* konnten jedoch zeigen, dass keine sogenannten Hydroxyl Ester verbleiben. Sie diskutieren die Ausbildung von gestreckten SiO_2 -Ketten durch Kondensation [61]. Dennoch geht die chemische Dealuminierung mit einem Verlust an Kristallinität einher [61, 62]. Einer der bekanntesten dealuminierten Zeolithe ist der so genannte ultrastabile Zeolith Y (USY), der die Anwendungsmöglichkeiten von Zeolithen unter extremen Bedingungen beträchtlich erweitert [63]. Dennoch hat auch der USY Einsatzgrenzen, welche aber durch fortlaufende Forschung erweitert werden sollen [64–68]. Über den eigentlichen Prozess der Zeolithbildung aus einer amorphen gelartigen Phase gibt es vielfältige Abhandlungen. Eine Vielzahl davon sind im Review von Cundy [50] aufgeführt und erläutert. All diese Veröffentlichungen eint die Frage, warum sich während der Kristallisation aus einer amorphen Phase derart große Käfige und Hohlräume bilden und was den dazugehörigen Prozess bestimmt. Breck schlägt dafür folgenden Mechanismus vor: Um die hydratisierten Alkalimetallionen lagern sich die SiO_4 - und AlO_4^- -Tetraeder an, die sich daraufhin über ihre Sauerstoffatome zu größeren Strukturen wie beispielsweise Sodalitkäfigen verknüpfen. Diese wiederum können dann ebenfalls durch Verknüpfung zu größeren Zeolithstrukturen heranwachsen [69]. Bereits in den 1960er Jahren wurde erkannt, dass diese strukturdirigierende Wirkung nicht nur von anorganischen Ionen, sondern auch von organischen Molekülen ausgehen kann [70, 71]. Durch Zusatz von verschiedenen organischen Ammoniumverbindungen konnten sowohl bereits bekannte als auch neue Zeolithstrukturen hergestellt werden. Die Ausnutzung des so genannten Templateffektes konnte mit wachsender Computerrechenleistung noch wesentlich verbessert werden, da durch Simulationen die beste Raumfüllung der verschiedenen Templatemoleküle in Zeolithkäfigen einfacher bestimmt werden kann. Hierbei müssen neben geometrischen Kriterien auch energetische Aspekte in der Template-Netzwerk-Wechselwirkung beachtet werden. Die verschiedenen Algorithmen berücksichtigen dabei unter anderem die freie Gibbs Energie [72], suchen nach zu großen Templatemolekülen [73] oder lassen die Templatemoleküle in der gewünschten Zeolithstruktur wachsen [74]. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass ein Templatemolekül, welches unter verschiedenen Synthesebedingungen zu verschiedenen Zeolithstrukturen führt, immer die selbe Bindungsenergie zum Netzwerk und auch eine ähnliche Raumauffüllung aufweist [75]. Was letztlich zeigt, dass die Frage nach dem genauen Prozess der Bildung der offenen Zeolithstruktur noch nicht final verstanden ist.

Eine aufgrund der großporigen Zeolithstruktur äußerst einfache Methode einen bestehenden Zeolith zu modifizieren ist der Ionenaustausch. Bei diesem Verfahren wird das Zeolithpulver in einer entsprechenden Salzlösung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur

für einen gewissen Zeitraum gerührt. Aufgrund der hohen Konzentration an Ionen aus dem Salz tauschen diese teilweise oder vollständig die im Zeolith vorhandenen Kationen aus. Dabei hat die Ladung der ausgetauschten Ionen keinen Einfluss. Durch diese einfache Methode sind vielfältige Eigenschaftsänderungen möglich, von denen hier nur einige aufgezählt werden sollen. Beeinflussbar durch die Wahl des Kations sind

- die hydrothermale und thermische Stabilität [15, 76–80],
- die mechanische Stabilität [7, 81],
- die Adsorptionseigenschaften [82, 83],
- die Fluoreszenzeigenschaften [84–89] sowie
- die Eigenschaften der Rekristallisate [77, 79, 81, 90].

2.1.3 Anwendung

Das Einsatzgebiet von Zeolithen ist äußerst vielfältig. Sie werden aufgrund ihrer guten Adsorptionseigenschaften in der Erdgasabscheidung, als Trockenmittel und Molekularsiebe, aber auch als Ionenaustauscher und Katalysatoren eingesetzt [63, 91–94]. Die Ionenaustauschkapazitäten werden z.B. in Waschmitteln genutzt in denen Zeolith A als Wasserenthärter fungiert. Auch ist es möglich Meereswasser mit Hilfe von Ag- und Ba-haltigen Zeolithen zu entsalzen [95]. Durch die besondere Affinität von Klinoptilolith (**HEU**) zu Caesiumionen können mit diesem Zeolith ^{137}Cs -Atome aus radioaktivem Abfall gegen Natriumionen ausgetauscht werden [95]. Für katalytische Anwendungen werden entweder die sauren Zentren des Zeoliths als aktive Zentren genutzt oder aber durch Ionenaustausch eingebrachte Metallionen oder Elemente wie Schwefel, Tellur, Selen bzw. Platin [96]. Auch formselektive Katalyse ist bekannt. So wird bei der katalytischen Spaltung von Synthesegas zu Paraffinen durch einen mit β -Zeolith ummantelten $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mehr Isoparaffin in einer engeren Kohlenstoffkettenverteilung erhalten, als im selben $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ohne Zeolith [91]. Die selektiven Adsorptionseigenschaften von bspw. Na-ZSM-5 können genutzt werden, um Methan, welches den Hauptbestandteil von Biogas und Erdgas bildet, von Verunreinigungen durch CO_2 und H_2O zu trennen [97].

2.2 Glas

Obwohl Gläser seit Jahrtausenden als Werkstoff eingesetzt werden [98–100] und es natürliche Gläser seit jeher gibt [101], ist die konkrete Definition des Glaszustandes immer noch eine Herausforderung [102–104].

Die kinetische Theorie der Glasbildung liefert ein sehr anschauliches Konzept. Wenn eine Glasschmelze abgekühlt wird, nimmt ihre Viskosität aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit

[105] stark zu. Von der Schmelztemperatur bis zur Glastransformationstemperatur reicht der Bereich der unterkühlten Flüssigkeit [106]. Aus dieser heraus erstarren die Gläser in ungeordneter Struktur, da sich die einzelnen Atome aufgrund der hohen Viskosität nicht auf den Platz setzen können, der für sie in einem Kristall vorgesehen wäre. Dieser Prozess ist erheblich von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig und es existiert die These, dass jede Schmelze glasig erstarrt, wenn sie nur schnell genug gekühlt wird [107].

Demzufolge befindet sich ein Glas im thermodynamischen Ungleichgewicht, ist aber kinetisch stabilisiert [108]. Der Übergang aus der Schmelze in den erstarrten Festkörper erfolgt über einen Glasübergang, bei dem die thermodynamischen Potentiale und alle ihre Ableitungen stetig von Werten, die einer Flüssigkeit entsprechen, zu Werten, die einem Kristall ähnlich sind, verlaufen [109]. Im Gegensatz dazu besitzt bei der Kristallisation beispielsweise bereits die innere Energie einen Sprung. Der Glasübergang ist als das entscheidende Merkmal in Abgrenzung von anderen amorphen Festkörpern zu betrachten [110, 111].

Neben aus der Schmelze abgekühlten Gläsern existieren auch verschiedene weitere Glasherstellungsmethoden, die ohne Schmelze auskommen, wie z.B. kugelmahlene Gläser [112], Gläser die über das Sol-Gel Verfahren erhalten werden [113], chemisch abgeschiedene glasige dünne Schichten [114] oder kollabierte Zeolithe [1, 25, 30]. Die durch diese Methoden erhaltenen Produkte müssen dabei von amorphen Festkörpern ohne Glasübergang abgegrenzt werden [106, 111].

2.2.1 Strukturkinetik am Glasübergang

Je nach Abkühlgeschwindigkeit der Glasschmelze, werden im Glas verschiedene entropische Zustände „eingefroren“. Dies äußert sich beim Wiederaufheizen unterschiedlich je nach angewendeter Messmethode. Bei der Dilatometermessung beispielsweise ergeben sich verschiedene Erweichungspunkte [115], bei der Wärmekapazitätsmessung hingegen unterschiedlich stark ausgeprägte overshoots [116] (siehe Abbildung 2.2 links), durch die die Entropiedifferenz im Vergleich zur flüssigen Phase wieder freigegeben wird. Es kommt jedoch nicht, wie häufig angenommen zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_g , da diese per Konvention an den Viskositätswert $\eta = 10^{12}$ Pa s gebunden ist. Hingegen wird die vom entropischen Zustand des Systems abhängige Temperatur als fiktive Temperatur T_f oder auch Gleichgewichtstemperatur bezeichnet, da sie die Temperatur der Schmelze direkt vor dem (durch unendlich schnelle Abkühlung erreichten) Erstarren beschreibt, mit der sich das Glas im enthalpischen Gleichgewicht befindet [117, 118]. In den letzten Jahren haben sich verschiedene Methoden zur Bestimmung von T_f herausgebildet, die von Mauro in einem umfangreichen Artikel 2009 diskutiert werden [118]. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten T_f -Werte wurden über die Enthalpie-Übereinstimmungsmethode erhalten [119], welche schematisch in Abbildung 2.2 links dargestellt ist.

Die durch die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten erreichten entropischen Zustände weisen auch unterschiedliche Strukturen auf. Ein schnell gekühltes Glas wird in einer unge-

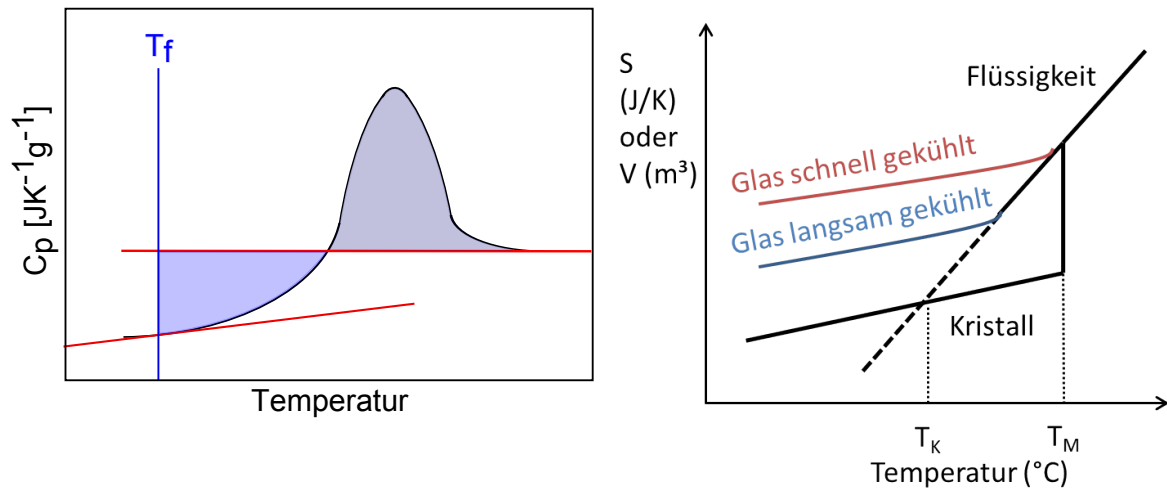


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Kauzmann-Paradoxon anhand des Wärmekapazitätsverlaufs bzw. des Verlaufs des spezifischen Volumens.

ordneteren Struktur erstarren als ein langsam gekühltes, da aufgrund der langsameren Viskositätszunahme letzteres mehr Zeit hat sich der entropisch angestrebten Kristallordnung zu nähern. Je langsamer also gekühlt wird, desto kleiner wird die Entropiedifferenz zwischen flüssiger Phase und kristallinem Feststoff. Dies führte Kauzmann 1948 zu der theoretischen Überlegung, dass bei unendlich langsamer Abkühlung bei einer Temperatur unterhalb von T_g ein Zustand erreicht werden müsste, bei dem die Entropie der unterkühlten Schmelze der Entropie des Kristalls entspricht [34] (siehe Abbildung 2.2 rechts). Die Temperatur bei der dies passiert, wurde später als Kauzmann-Temperatur T_K bezeichnet. Bei noch weiterer Abkühlung ohne spontane Phasenumwandlung müsste sogar die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit geringer werden als die des korrespondierenden Feststoffes. Das ist thermodynamisch unmöglich. Zur Lösung dieses Problems schlug Kauzmann drei Möglichkeiten vor:

- das spontane Kristallisieren der Schmelze vor dem Erreichen von T_K ,
- die Phasenumwandlung in eine andere flüssige Phase,
- die Existenz eines perfekten Glases, also einer amorphen Phase mit verschwindend geringer konfigueller Entropie.

Er selbst beschrieb die erste Variante als wahrscheinlichste. In den folgenden Jahrzehnten jedoch häuften sich Untersuchungen, Überlegungen und Berechnungen, die verdeutlichten, dass die spontane Kristallisation nicht die zu erwartende Lösung ist [120, 121]. DiMarzio z.B. verwies auf ataktische Polymere, die überhaupt nicht kristallisieren können [122] und Angell konnte zeigen, dass das spontane Einfrieren der flüssigen Phase um Größenordnungen langsamer verläuft als die Gleichgewichtseinstellung innerhalb dieser in der Nähe von T_g [123]. So verbleiben die zwei letzteren möglichen Lösungen für das Kauzmann-Paradox. Ein durch Zeolithkollaps aus einer kristallinen Struktur weit unterhalb seiner Schmelztemperatur

gewonnener amorpher Feststoff, scheint ein entscheidender Schritt in Richtung des perfekten Glases zu sein.

Den stärksten Einfluss auf die Eigenschaften einer Glasschmelze hat die Temperaturabhängigkeit ihrer dynamischen Viskosität η , vor allem oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Die einfachste Beschreibung dieser Abhängigkeit gewährleistet ein Ausdruck vom Arrhenius-Typ:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet η_0 eine Materialkonstante, E_a die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Gläser durchlaufen bei Aufheizen bis zur Schmelze bzw. beim Abkühlen einen großen Viskositätsbereich ohne sprunghafte Änderungen, wodurch sie sich von kristallinen Feststoffen unterscheiden. Je nachdem wie breit der Temperaturbereich ist, in dem das Glas in einer bearbeitbaren Form vorliegt, handelt es sich um ein „langes“ Glas (breiter Temperaturbereich zur Bearbeitung) oder ein „kurzes“ Glas (schmaler Temperaturbereich zur Bearbeitung). Gleichung (2.1) gilt streng genommen nur für Flüssigkeiten mit kugelförmigen Teilchen, zwischen denen keine gerichteten Bindungen bestehen [115]. Da dies auf Glasschmelzen nicht zutrifft, ist auch die Übereinstimmung mit experimentellen Daten nicht in allen Temperaturbereichen gegeben. Insbesondere für Temperaturen oberhalb von T_g ist das Interesse an einem verlässlichen Model sehr groß, da in diesem Bereich aufgrund der langen Relaxationszeiten keine Messungen durchgeführt werden können. Bereits in den 1920er Jahren wurde von Vogel, Fulcher und Tammann die nach ihnen benannte Gleichung (VFT-Gleichung)

$$\lg \eta = \lg \eta_\infty + \frac{B}{T - T_0} \quad (2.2)$$

entwickelt [105, 124–126]. Wobei η_∞ , B und T_0 Konstanten darstellen, die aus Messungen (idealerweise über einen breiten Temperaturbereich) bestimmt werden müssen. Die Konstante η_∞ beschreibt die extrapolierte Viskosität bei unendlich großer Temperatur.

Neben diesem gibt es verschiedene andere Modelle, von denen hier eines der neusten erwähnt werden soll. Im Jahre 2009 veröffentlichten Mauro, Yue, Ellison, Gupta und Allan einen Artikel, der ihr Viskositätsmodel (benannt nach den Autoren: MYEGA) vorstellt [127]:

$$\lg \eta = \lg \eta_\infty + \frac{K}{T} e^{\frac{C}{T}}. \quad (2.3)$$

Dabei handelt es sich bei η_∞ , K und C ebenfalls wieder um Konstanten, die mittels Regressionsanalyse bestimmt werden müssen.

In einer sehr umfangreichen experimentellen Studie stellte Zheng 2011 durch Viskositätsmessungen an knapp 1000 hauptsächlich silikatischen Flüssigkeiten fest, dass η_∞ für die einzelnen Modelle nur in einem recht engen Bereich variiert [128]. Durch Benutzung der Mittelwerte

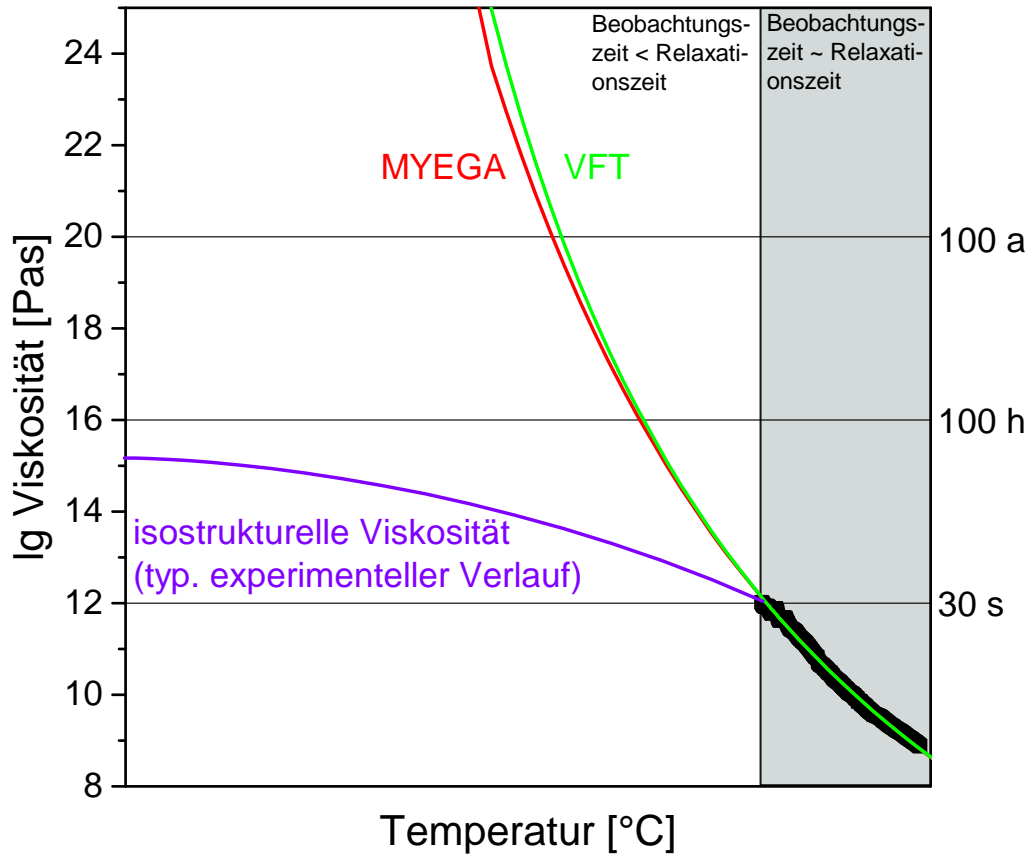


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines typischerweise experimentell ermittelten Viskositätsverlaufes (violett) und der extrapolierten Modelle VFT (grün) und MYEGA (rot). An der rechten Ordinate sind die den Viskositätswerten entsprechenden Relaxationszeiten aufgetragen.

des jeweiligen Modells müssen im entsprechenden Fit nur noch zwei Parameter angepasst werden.

Abbildung 2.3 zeigt die schematische Zusammenstellung diverser Viskositätsverläufe im Temperaturbereich unterhalb von T_g . Der starke Knick im Verlauf der Viskositätskurve beim Durchschreiten von T_g , wie er zumeist experimentell bestimmt wird [129], entspricht nicht dem Gleichgewichtszustand des Systems, da dieser aufgrund der sehr langen Relaxationszeiten nicht in Zeitskalen von üblichen Untersuchungen erreicht wird. Die so bestimmte Viskosität wird isostrukturelle Viskosität genannt.

Über die Maxwell-Gleichung [130]

$$\tau = \frac{\eta}{G_\infty} \quad (2.4)$$

ist die Relaxationszeit τ mit der Viskosität η verknüpft. Da das Schermodul G_∞ für silikatische Gläser im Temperaturbereich zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Glasübergang recht konstant bei ~ 30 GPa liegt [130], ist die Relaxationszeit ähnlich temperaturabhängig wie die Viskosität des entsprechenden Glassystems. Auf der rechten Ordinate von Abbildung 2.3 sind drei beispielhafte Relaxationszeiten für die entsprechenden Viskositäten angegeben, die sehr gut verdeutlichen, dass die Zeitskalen, die notwendig wären, um präzise Aussagen über den Viskositätsverlauf im Temperaturbereich unterhalb von T_g zu treffen, experimentell nicht zugänglich sind.

Für den Vergleich der temperaturabhängigen Viskositätsverläufe von Flüssigkeiten im zugänglichen Messbereich wurde von Angell eine Auftragung etabliert, bei der der Logarithmus der Viskosität gegen T_g/T aufgetragen wird [104, 131, 132]. Die daraus abgeleitete Größe der Fragilität m eines Glases mit der Zusammensetzung x wiederum beschreibt den Anstieg dieser Auftragung bei T_g

$$m(x) = m(x) = \left. \frac{\partial \lg \eta(T, x)}{\partial (T_g(x)/T)} \right|_{T=T_g(x)}. \quad (2.5)$$

Aus dem Viskositätsbereich von -5 Pas bis 12 Pas ergibt sich für einen absolut linearen Verlauf dieser Auftragung ein Anstieg von $m = 17$ als Minimum. Reines SiO_2 weist eine Fragilität von $m = 20$ und damit den kleinsten bekannten Wert für eine glasbildende Flüssigkeit auf [31]. Viele Flüssigkeiten besitzen jedoch im Bereich von hohen Temperaturen einen eher flachen und nahe T_g einen steileren Viskositätsverlauf, sodass sich insgesamt gebogene Kurven ergeben. Je nachdem wie stark dieses Verhalten ausgeprägt ist, bzw. wie groß m ist, werden die Flüssigkeiten in feste (strong, sehr gerader Verlauf, geringes m) und zerbrechliche (fragile, gebogener Verlauf, großes m) Flüssigkeiten eingeteilt. Für Fragilitäten kleiner als 17 wurde die Bezeichnung super-feste Flüssigkeiten (super-strong) eingeführt und diese werden als korrespondierende unterkühlte Flüssigphase zum perfekten Glas betrachtet [31, 133, 134]. Demnach sind die für die LDA-Phase am kollabierten Zeolithen gefundenen Fragilitäten von $m(\text{Zeolith Y}) = 12$ und $m(\text{Zeolith A}) = 14$ [1] ein weiterer Hinweis darauf, dass der Kollaps von Zeolithen zumindest in einer Zwischenphase zu einem dem perfekten Glas sehr nahen Zustand führen könnte.

2.2.2 Netzwerkhypothese

Der generelle Aufbau von Gläsern ist seit gut 100 Jahren Gegenstand von Forschung und Diskussionen. Die ersten Untersuchungen gehen auf Tammann zurück [105, 135, 136]. Von ihm stammt die anschauliche und noch recht allgemeine Aussage, dass ein Glas in seiner Struktur einer eingefrorenen Flüssigkeit entspricht. Die etwas später von Zachariasen [137] entwickelte und von Warren [138] durch röntgenographische Untersuchungen bekräftigte Netzwerktheorie geht von einzelnen Baueinheiten (z.B. SiO_4 -Tetraedern) aus, die sich beim Abkühlen aus der Schmelze zunehmend über Sauerstoffbrücken verknüpfen. Dadurch ent-

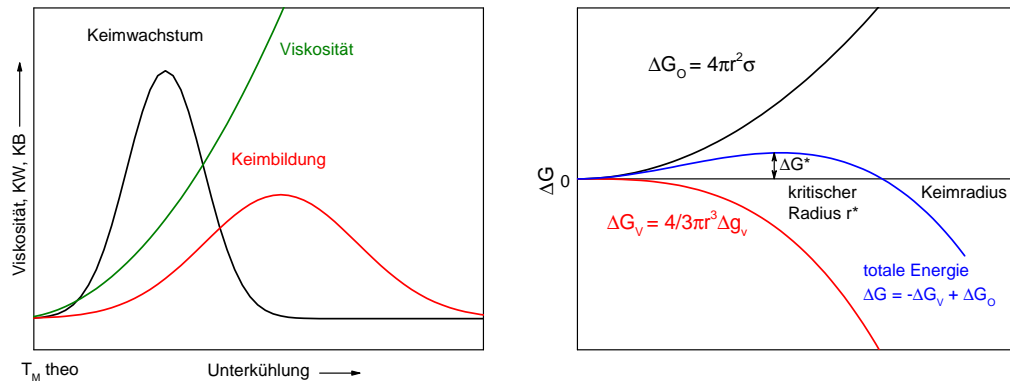


Abbildung 2.4: Schematische Darstellungen der typischen Beziehung zwischen Keimwachstum, Keimbildung und Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur (links) und der Beziehung von freier Oberflächenenergie und freier Volumenenergie, die den kritischen Keimradius bedingt (rechts).

stehen räumliche, ungeordnete und beliebig große Netzwerke aus Baueinheiten mit kleiner Koordinationszahl [115], die den großen Viskositätsanstieg beim Abkühlen aus der Schmelze gut erklären. Auch die Einteilung aller am Glasaufbau beteiligter Kationen nach Netzwerkbildnern (z.B. Si, B, P, Ge mit KOZ = 3 oder 4), Netzwerkwandlern (z.B. Alkalien, Erdalkalien mit KOZ = 6 oder größer) und Zwischenoxiden (z.B. Al, Zn, Pb mit KOZ = 4 bis 6) geht auf Zachariasen zurück. Dabei wird das Netzwerk aus Netzwerkbildnern aufgebaut. Durch Netzwerkwandler werden Sauerstoffbrücken zwischen zwei Tetraedern unterbrochen und das Netzwerk wird „aufgeweicht“. Dies äußert sich z.B. in einem verringerten T_g . Die Zwischenoxide können je nach Glaszusammensetzung sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler auftreten. Insgesamt können mit der Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren etliche Glaseigenschaften erklärt bzw. vorausbestimmt werden. Trotz ihrer Grenzen und einiger Beobachtungen, die nicht durch sie erklärbar sind, hat die Netzwerktheorie die Glasforschung stark vorangebracht.

2.2.3 Kristallisation

Der am stärksten zur Glasbildung in Konkurrenz stehende Prozess ist die Kristallisation. Um diese näher zu betrachten, ist es sinnvoll, zwei Teilaspekte zu beleuchten: die Keimbildung und das Kristallwachstum. Beide Prozesse haben ihr jeweiliges Intensitätsmaximum bei unterschiedlichen Temperaturen. Zumeist findet die Keimbildung bei niedrigeren Temperaturen statt, als das Kristallwachstum (siehe Abbildung 2.4 links). Für die Keimbildung ist das Aufbringen der Keimbildungsarbeit erforderlich. Diese beschreibt die Differenz aus der Arbeit, die notwendig ist, um eine neue Keimoberfläche unter Überwindung der Oberflächenspannung der Umgebung zu bilden, und der Energie, die bei der Keimbildung aufgrund der Ausbildung von Ordnung frei wird. Dazu kommt außerdem die Energie, die für den Transport der Bestandteile des entstehenden Kristalls an deren Bauplatz notwendig ist.

Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Kristallisation begünstigt wird, wenn der Kristall und die Schmelze die selbe stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Thermodynamisch betrachtet, kann die homogene Keimbildung als Änderung der freien Enthalpie unterteilt in einen negativen (frei werdenden) Volumenanteil ΔG_V und einen positiven (aufzubringenden) Oberflächenanteil ΔG_O beschrieben werden,

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O. \quad (2.6)$$

Bis zum Erreichen des kritischen Keimradius r^* überwiegt ΔG_O , was zur Wiederauflösung des Keimes führt, während ab r^* der negative Volumenanteil $-\Delta G_V$ überwiegt und somit der Keim stabilisiert wird (siehe Abbildung 2.4 rechts). Das anschließend notwendige Kristallwachstum wird hauptsächlich von der Viskosität der Schmelze kontrolliert. Zur mathematischen Beschreibung des Kristallwachstums existieren verschiedene Modelle [139,140]. Grundsätzlich wird durch das fortschreitende Anlagern von in der flüssigen Phase gelösten Ionen an den Keim erst eine Kette, dann eine Netzebene und schließlich ein Kristallgitter ausgebildet [115].

Darüber hinaus existieren mathematische Modelle, die die Kristallisation als Gesamtprozess beschreiben wie die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung [141–143] für isotherme Untersuchungen und die Kissinger-Gleichung [144], die Ozawa-Gleichung [145] und die Methode von Matusita und Sakka [146] für dynamische Untersuchungen.

2.3 Festkörperamorphisierung

Der klassische Weg zur Herstellung eines amorphen Festkörpers ist das Unterkühlen einer Flüssigkeit, wobei die Kristallisation vermieden werden muss. Auch das Kondensieren von Dampf auf ein gekühltes Substrat führt zu amorphen Phasen. Eine weitere Methode ist die Festkörperamorphisierung, die erstmals 1984 von Mishima, Calvert und Whalley beschrieben wurde [26]. Voraussetzung dafür ist ein Festkörper (I), der unter Volumenverringern schmilzt, deren Schmelztemperatur demnach mit steigendem Druck abnimmt (siehe Abbildung 2.5).

Die Schmelzkurve endet in einem Tripelpunkt bei dem der Übergang zu einer anderen kristallinen Phase (III) erfolgt, deren Schmelztemperatur mit steigendem Druck zunimmt. Der Verlauf der ursprüngliche Schmelzkurve kann jedoch zu geringen Temperaturen extrapoliert werden. Wenn diese Schmelzkurve bei so geringen Temperaturen durch steigenden Druck überschritten wird, dass keine Umwandlung in andere kristalline Phasen erfolgen kann, muss der bisherige Festkörper „schmelzen“. Dabei ist sowohl die Umwandlung in eine unterkühlte Schmelze, wenn $T < T_g$ der entsprechenden Flüssigkeit ist, als auch in eine überhitzte kristalline Phase vorstellbar. Mishima *et al.* führten ihre Experimente an Eis durch und stellten fest, dass sie durch Kompression bis zur extrapolierten Schmelzkurve eine amorphe Phase erhielten, die auch nach der Dekompression stabil blieb. Beim langsamen Erhitzen dieser

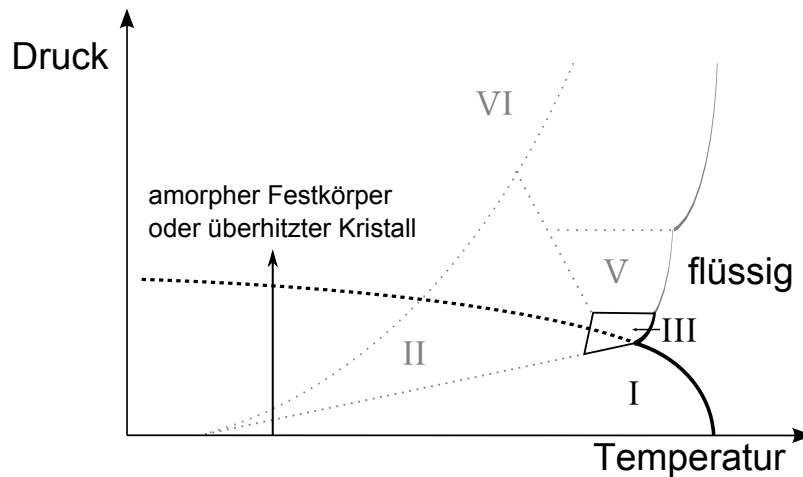


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Festkörperamorphisierung auf Grundlage des Phasendiagramms von Wasser.

Phase kam es zur Umwandlung in eine weitere amorphe Phase mit geringerer Dichte, bevor mit steigender Temperatur die Umwandlung in eine bekannte kristalline Eisstruktur erfolgte. Diese amorphen Phasen wurden später von Ponyatovsky basierend auf ihren unterschiedlichen Dichten LDA- (low density amorphous) und HDA-Phasen (high density amorphous) Phasen genannt [27]. In Anlehnung an die Polymorphie wird das Auftreten von unterschiedlichen amorphen Phasen der selben chemischen Zusammensetzung in einer Substanz als Polyamorphismus bezeichnet [147]. Das generelle Phänomen der Festkörperamorphisierung tritt nicht nur bei Eis auf, sondern ist auch bei diversen weiteren Verbindungen und Elementen bekannt [27, 148], z.B. Germanium [149, 150], Silizium [149, 151, 152], α -Quarz [153, 154], SnI_4 [155, 156] und $\text{Eu}(\text{OH})_3$ [157].

In jüngerer Zeit werden auch vielfältige Amorphisierungsuntersuchungen an Zeolithen [30, 158, 159] und Metallorganischen Netzwerken (MOFs) [31, 160] vorgenommen, um strukturelle Erkenntnisse über den Prozess der Amorphisierung zu erhalten. Als Amorphisierungsmethoden stehen dabei nicht nur der Einsatz von Druck und Temperatur, sondern auch mechanische Behandlungen (z.B. kugelmahlen) [13, 14] oder der Beschuss mit Elektronenstrahlen [161, 162] zur Verfügung.

3 Experimentelles

3.1 Proben und Probenherstellung

LSX und Amorphisierung

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Zeolith handelt es sich um einen low-silica-Zeolith X (LSX), der zur Netzwerkgruppe der Faujasite gehört. Dies ist ein kommerziell erhältlicher Zeolith, der ein Si/Al Verhältnis nahe 1 besitzt. Hergestellt wurde der LSX vom Chemiewerk Bad Köstritz. Äußerlich betrachtet handelt es sich um ein weißes, kristallines Pulver, welches bei entsprechender Vergrößerung $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ große etwa kugelförmige Partikel erkennen lässt (siehe Abbildung 3.1 links). Die mittels ICP-OES bestimmte chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Aufgrund des Si/Al Verhältnisses kann von einer abwechselnden Anordnung von Si und Al Atomen im Netzwerk nach der Löwensteinregel für kristalline Substanzen [163] ausgegangen werden. Es sind etwas mehr Alkali- als Aluminiumatome vorhanden, wonach alles Aluminium in tetraedrischer Form stabilisiert werden kann. Das Verhältnis von Natrium- zu Kaliumionen fällt in den Bereich in dem die Kristallisation von reinem LSX in annehmbarer Zeit möglich ist [53]. Die Faujasitstruktur allgemein ist aus Vierer- und Sechseringen aufgebaut, die als Sekundärbausteine den sogenannten Sodalithkäfig und den Doppelsechtring bilden. Diese wiederum sind über ihre Sechseringe zum eigentlichen Faujasitkäfig (auch α -Käfig) verknüpft (siehe Abbildung 3.1 rechts), der kugelförmige Partikel bis zu einem Durchmesser von $\sim 11,2\text{ }\text{\AA}$ beherbergen kann [40]. Der Faujasit weist ein kubisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fd-3m:2$ auf, dabei liegt die Kantenlänge einer Einheitszelle je nach Art der Tetraederatome (hauptsächlich Si und Al) bei $24\text{ }\text{\AA}$ bis $25\text{ }\text{\AA}$. Für die Untersuchung des Kollapsprozesses wurden LSX-Proben für

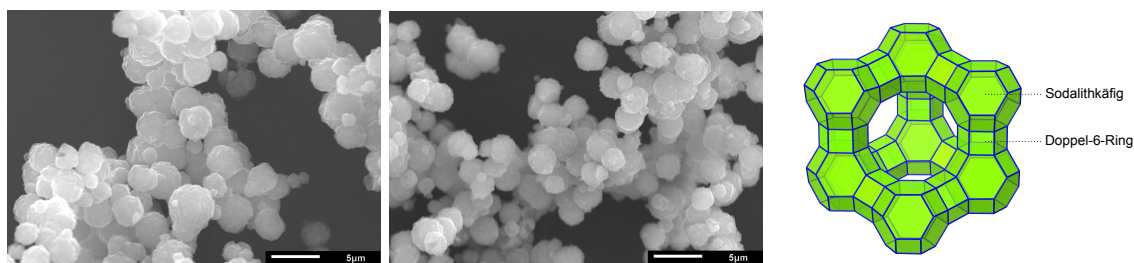


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des unbehandelten Zeolithen LSX (links) und nach Temperaturbehandlung bei $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h (Mitte), sowie eine schematische Darstellung der Faujasitstruktur (rechts).

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung des originalen LSX ermittelt mit ICP-OES und des Eu-LSX bestimmt mittels EDX. Me bezeichnet die Summe der Alkali- und Europiumionen.

mol%	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	Si/Al	Al/Me
LSX	19	6	24	51	-	1,06	0,96
Eu-LSX	5	2	26	55	12	1,06	1,4

je 2 h bei Temperaturen zwischen 750 °C und 888 °C in einem Dilatometerofen mit sehr exaktem Temperaturprofil ausgelagert. Die vollständige Röntgenamorphisierung konnte nach 2 h bei 790 °C festgestellt werden. Interessanterweise änderte sich dabei am optischen Erscheinungsbild sowohl der gesamten Probe als auch der einzelnen Partikel (siehe Abbildung 3.1 mitte) nichts. Bei weiterer Temperaturbehandlung wurde die Rekristallisation von Carnegieit und Nephelin beobachtet (Details dazu in Kapitel 4). Nach Lagerung des originalen LSX für etwa ein Jahr im Exsikkator über Silicagel konnte über die aufgeführte Methode keine röntgenamorphe Phase mehr erreicht werden. Es lagen bei allen durchgeführten Zeit- und Temperaturkombinationen an dem gealterten Zeolith entweder noch LSX oder bereits Carnegieit oder sogar beide Phasen parallel vor. Es ist bekannt, dass Wasser einen enormen Einfluss auf die Stabilität von Zeolithen bzw. deren Amorphisierungsneigung hat. Gerade die Behandlung mit Wasserdampf kann recht schnell zur Zerstörung von Zeolithstrukturen führen [10, 11, 68, 164], dabei werden je nach Zusammensetzung, Temperatur und Dauer der Behandlung die Prozesse Auflösung, Dealumination und Zersetzung diskutiert [164]. Experimentell einfacher umzusetzen als die Behandlung mit Wasserdampf ist das Erhitzen des Zeolithes im Wasserbad auf 100 °C unter Rückfluss, wie es von Radulovic [165] beschrieben wird. Dieses Vorgehen wurde auch auf den LSX angewendet. Dafür wurde 1 g LSX in 100 ml dest. H₂O unter Rückfluss für 1 h gekocht. Dann wurde der Zeolith abfiltriert, gewaschen und im Kolben erneut mit 100 ml dest. H₂O versetzt. Nach dreimaligen Kochvorgang wurde der LSX über Nacht bei 60 °C getrocknet. Anschließend erfolgten erneute thermische Amorphisierungsversuche, wobei die Behandlung bei 810 °C für 3 h erfolgreich verlief, also eine vollständig röntgenamorphe Probe lieferte. Diese neue amorphe Probe wurde mittels XRD, Raman- und NMR-Spektroskopie vermessen und die Daten mit denen der bei 790 °C für 2 h amorphisierten Probe verglichen. Da sie keine Unterschiede zeigten, wurde für alle weiteren Experimente der LSX mittels dreimaligen Kochen sowie der Behandlung bei 810 °C für 3 h amorphisiert.

Schmelzgegossenes Glas

Um für den Vergleich eines schmelzgegossenen Glases mit dem amorphisierten Zeolithen bei beiden von derselben chemischen Zusammensetzung ausgehen zu können, wurde 1 kg LSX in einem Platintiegel bei 1650 °C eingeschmolzen. Die Schmelze war sehr viskos, sodass ein

Teil gegossen und ein Teil im Wasser abgeschreckt wurde. Alle Teile wurden gekühlt und es konnte ein klares, aber sehr blasenreiches Glas erhalten werden. Aus dem gegossenen Glasblock wurden Scheibchen gebohrt, die dann entweder in der DSC oder in einem Muffelofen gezielt gekühlt wurden (siehe Abschnitt 4.3). Um den Einfluss der Probenform bei diversen Untersuchungen im Vergleich zum Zeolithen auszuschließen wurde ein Teil des Glases gepulvert.

Ionenaustausch mit Eu^{3+}

Für den Ionenaustausch wurden 2,8 g LSX in 160 ml einer 0,085 M Lösung von EuCl_3 bei 40°C für 3 d gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abfiltriert, mit einem Überschuss an Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt (siehe Tabelle 3.1). Im Vergleich mit der Zusammensetzung des originalen LSX hat sich das Si/Al-Verhältnis nicht verändert. Es konnten jedoch nach dem Ionenaustausch nicht ausreichend Alkali- und Europiumionen detektiert werden, um das vollständig tetraedrische Vorliegen von Aluminium zu gewährleisten. Demnach liegt entweder an manchen Stellen im Netzwerk nur dreifach koordiniertes Aluminium vor, was zu Fehlstellen führt oder es wurden während des Ionenaustausches auch Aluminiumspezies ausgebaut, die nun lose gebunden in den Käfigen vorliegen.

Für die Untersuchung des Kollapsprozesses wurden drei verschiedene Temperaturgruppen gebildet. Für die Gruppe mit den geringsten Behandlungstemperaturen wurden Eu-LSX-Proben für je 1 h auf 75°C bis 600°C erhitzt. Diese Gruppe dient hauptsächlich zur Untersuchung des Einflusses des Wassers und zur Überprüfung auf strukturelle Veränderungen vor Kollapsbeginn. Für die beiden weiteren Gruppen wurden Eu-LSX-Proben auf 830°C bzw. 850°C erhitzt und bei diesen Temperaturen unterschiedlich lang behandelt. Für beiden Temperaturen wird der Kollaps erwartet. Die Heizrate für alle Proben betrug 10 K/min . Alle Eu-LSX Proben wurden im Exsikkator über gesättigter NH_4Cl -Lösung aufbewahrt. Für die Photolumineszenzuntersuchungen wurden aus den Pulverproben mit einer einachsigen Presse und einem Pressdruck von 1 GPa runde Presslinge mit einem Durchmesser von 5 mm angefertigt.

3.2 Röntgenbeugung

Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) wurden *ex-situ* an zuvor temperaturbehandelten Proben und *in-situ* während der Temperaturbehandlung zur direkten Beobachtung des Kollapses bzw. der Rekristallisation durchgeführt. Alle in den Kapiteln 4.1 und 4.2 aufgeführten LSX-Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit 40 kV und 30 mA aufgenommen. Bei den *ex-situ*-Messungen wurde dabei der Bereich von $2^\circ 2\theta$ bis $40^\circ 2\theta$ untersucht, während für die *in-situ*-Messungen teilweise nur einzelne Reflexe für eine bessere zeitliche Auflösung detektiert wurden. Die

Temperatur der Hochtemperatur-*in-situ*-XRD-Messungen (Hochtemperatur-Band-Kammer HTK10, Anton Paar) wurde durch ein S-Thermoelement überwacht und elektronisch zwischen Raumtemperatur und 990 °C geregelt. Für die Dreipunktkalibrierung der Temperatur wurden die Schmelzpunkte von KNO₃, CsCl und NaCl verwendet. Es wurden sowohl isotherme als auch dynamische Messungen durchgeführt. Dabei lagen die Temperaturen für erstere zwischen $T_{iso} = 820\text{ °C}$ und 891 °C , wobei während des schnellen Hochheizens bei 750 °C eine zehnmünütige Haltezeit zur vollständigen Trocknung und Equilibration des Systems eingeführt wurde. Die dynamischen Experimente wurden mit den konstanten effektiven Raten 0,6 K/min, 2,2 K/min, 5,3 K/min und 7,5 K/min gefahren, in dem die Temperatur schrittweise nach jedem Messdurchlauf erhöht wurde.

Die in Abbildung 4.9 dargestellte Hochtemperatur-XRD-Messung der Glasprobe wurde unter Verwendung von Co-K α -Strahlung von 550 °C bis 1350 °C im 2Θ Bereich von 20° bis 55° aufgenommen. Die verwendete effektive Heizrate betrug 0,9 K/min.

Die *ex-situ*-XRD-Messungen an den mit Eu ausgetauschten LSX-Proben in Kapitel 6 wurden in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-K α -Strahlung mit 40 kV und 15 mA durchgeführt. Dabei wurde der Bereich von $3^\circ 2\Theta$ bis $50^\circ 2\Theta$ mit $5^\circ/\text{min}$ detektiert.

3.3 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren in Abschnitt 4.1 wurden an einem Micro-Ramanspektrometer im Bereich von 100 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} unter Benutzung der 488 nm-Linie des Argon-Ionen-Lasers aufgenommen. Die räumliche Auflösung betrug dabei $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Die Ramanspektren in Abschnitt 4.3 wurden an einem Ramanmikroskop im Bereich von 100 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} unter Benutzung der 514 nm-Linie des Argon-Ionen-Lasers aufgenommen. Dabei wurde eine 20fache optische Vergrößerung gewählt. Alle Ramanspektren wurden auf ihre intensivste Bande normiert.

Grundsätzlich sind in schwingungsspektroskopischen Spektren kleine, starre Strukturen (z.B. Tetraeder) im Bereich der großen Wellenzahlen anzutreffen, während die Schwingungen von großen, flexiblen Strukturen mit zunehmendem Innenwinkel und sich verringenderer Resonanzenergie bei immer kleiner werdenden Wellenzahlen auftreten.

3.4 IR-Reflexion

Infrarot-Reflexionsmessungen wurden bei Raumtemperatur an polierten Glasproben in den Bereichen 50 cm^{-1} bis 220 cm^{-1} , 170 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} und 400 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} vorgenommen. Das verwendete Spektrometer war ein Bruker 113v Fourier-Transformations-IR-Spektrometer. Um den Einfluss des Probenhalters auf die Messung zu minimieren und nur die Reflexion der Probe zu erhalten, wurde neben der jeweiligen Probe (I_S) sowohl der leere Probenhalter (I_E) als auch ein Goldspiegel (I_0) vermessen. Somit ließ sich die Reflexion der

Probe R_S berechnen als:

$$R_S = \frac{I_S + I_E}{I_0 + I_E}. \quad (3.1)$$

Diese Berechnungen wurden bei jeder Probe für alle drei Bereiche durchgeführt. Diese wurden anschließend zusammengefügt und mittels Kramers-Kronig-Transformation in Absorptionsspektren umgewandelt.

3.5 Fluoreszenzspektroskopie

Die statischen Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren sowie die dynamischen Abklingkurven wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer (Fluorolog 3, Horiba) aufgenommen. Als Anregungsquelle diente für die statischen Messungen eine 450 W-Xe-Lampe und für die dynamischen Messungen eine 70 W-Xe-Blitzlampe. Als Detektor wurde eine Hamamatsu R2658P Photomultiplerröhre (PMT) verwendet. Die Fluoreszenzanregungsspektren wurden über die Lampenintensität korrigiert, während die Korrektur der Fluoreszenzspektren über die spektrale Sensitivität der verwendeten PMT erfolgte. Als Anregungswellenlänge für die Fluoreszenzspektren diente der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang bei 393 nm. Für die Detektion der Fluoreszenzanregungsspektren wurde der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang bei 612 nm gewählt. Das Asymmetrieverhältnis wurde als das Flächenverhältnis des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ - und des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Überganges bestimmt. Alle Photolumineszenzmessungen wurden bei Raumtemperatur an im Durchmesser 5 mm großen mit 1 GPa gepressten Pulverproben durchgeführt.

3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Wärmekapazitätsbestimmung

Dynamische Differenzkalorimetriemessungen (DSC) wurden unter Verwendung von Saphir als Referenzmaterial durchgeführt, um so die isobare Wärmekapazität C_p in Abhängigkeit der Temperatur und der Heizgeschwindigkeit zu bestimmen [166]. Die Glasproben, welche zuvor keine kontrollierte Kühlung erfahren hatten, wurden nach der ersten Aufheizung mit 10 K/min gekühlt, bevor die eigentliche Messung durchgeführt wurde, sodass ein Vergleich mit dem amorphen Zeolith möglich ist. Je nach Fragestellung wurden unterschiedliche Heizraten und Endtemperaturen gewählt. Die Bestimmung von T_f erfolgte mittels der Enthalpie-Übereinstimmungs-Methode [119], die in Abbildung 2.2 links schematisch dargestellt ist.

3.7 Weitwinkelröntgenstreuung

Die Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung wurden am Speicherring PETRA III des DESY Hamburg durchgeführt. Die dafür verwendeten Photonen der Strahllinie P02.1 hatten eine feste Energie von 60 keV. Der Bildplattendetektor (Perkin-Elmer 1621) ist für Strahlungsenergien größer ~ 20 keV empfindlich. Die Strahlungswellenlänge (0,0208 nm) wurde über die Kristallstruktur von CeO_2 bestimmt. Dabei wurde der Abstand zwischen Probe und Detektor für die mit Pulver gefüllte Kapillare auf 244,4 nm eingestellt und für die Scheibchenmessungen auf 249,9 nm. Die bestrahlte Fläche betrug 0,5 mm x 0,5 mm. Diese Größe entspricht dem halben Durchmesser ($\sim 1,0$ mm) der Silikatkapillare, die eine Wandstärke von 0,01 mm aufweisen. Die Scheibchenproben haben eine Dicke von $\sim 0,3$ mm. Die Proben wurden fünfmal für eine Sekunde bestrahlt, wobei die gesamte Messung eine Minute dauerte. Anschließend wurden die zweidimensionalen Beugungsmuster über den Beugungswinkel (2Θ) integriert. Weitere Einzelheiten über die Anlage, das Experiment und erste Untersuchungen können in [167] nachgelesen werden. Die Beugungsintensitäten wurden um die Behälterbeugung, den Untergrund und die Absorption korrigiert. Die derart korrigierten Intensitäten $I_{\text{corr}}(Q)$ wurden auf die strukturunabhängige Beugung normiert. Diese wurde aus der chemischen Zusammensetzung der Proben über tabellierte Daten [168, 169] der kohärenten Atom- und Comptonbeugung berechnet. Der Röntgenstrukturfaktor $S(Q)$ wurde mittels

$$S(Q) = \frac{I_{\text{corr}}(Q) \cdot N - \langle f^2(Q) \rangle - I_{\text{Compton}}}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (3.2)$$

bestimmt. Dabei bedeutet $\langle \dots \rangle$ eine Mittelung über die Probenzusammensetzung. Außerdem bezeichnet $f(Q)$ die kohärente Atombeugungsamplitude und N den Normierungsfaktor. Der verbleibende Wassergehalt der Probe wurde aufgrund der Dichte von $\rho = 2,49 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich mit dem wasserfreien Referenzmaterial LSX20 (ICSD 85621 [170]) mit einer Dichte von $\rho = 2,06 \text{ g/cm}^3$ auf 8 H_2O je Al_2O_3 -Formeleinheit bestimmt.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Weitwinkelröntgenstreuungen wurden dankenswerterweise von Uwe Hoppe durchgeführt und ausgewertet.

3.8 Festkörperkernspinresonanzspektroskopie

Festkörperkernspinresonanzspektroskopie (Solid State NMR spectroscopy) wurde für die Kerne ^{27}Al und ^{29}Si an einem 400 MHz - 9,4 T Bruker Advance III Spektrometer mit einem 4 mm-MAS-Probenkopf (magic angle spinning) durchgeführt. Verwendet wurden Zirkonoxidrotoren. Die ^{27}Al -Messung erfolgte mit einer Rotationsfrequenz von 12,5 kHz bei einer Resonanzfrequenz von 104 MHz und wurde extern auf das Signal einer AlCl_3 -Lösung referenziert. Die Pulslänge betrug $2 \mu\text{s}$ und die Wartezeit 4 s. Die Messungen wurden mit 80 bis 160 Wiederholungen durchgeführt.

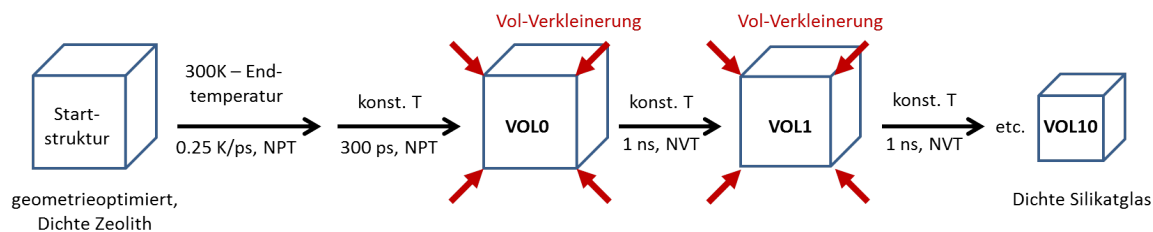


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs.

Die ^{29}Si Messung erfolgte mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz und wurde extern auf das Signal einer Tetramethylsilan-Lösung referenziert. Die Eimpulsexperimente wurden mit einer Pulslänge von $6\text{ }\mu\text{s}$ und einer Wartezeit von 300 s sowie mit 400 bis 800 Wiederholungen aufgenommen.

3.9 Details der Molekulardynamik-Simulationen

Um einen tieferen Einblick in die strukturellen Änderungen zu bekommen, die während des Kollapsprozesses ablaufen, wurden Molekulardynamik-Simulationen (MD) am reinen SiO_2 -Faujasiten als Modellsystem durchgeführt. Durch die fehlenden Wechselwirkungen mit den Kationen kann exklusiv das Verhalten des vollverknüpften Netzwerkes unter Druck- und Temperatureinfluss untersucht werden. Der Druckaufbau wurde durch schrittweise Volumenverringern der Simulationszelle erreicht (siehe Abbildung 3.2). MD-Simulationen wurden unter Verwendung des Simulators LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [171] zusammen mit dem reaktiven Kraftfeld ReaxFF [172, 173], periodischen Randbedingungen und einem Zeitschritt von 0,5 fs durchgeführt. Ausgangspunkt für die Simulationen war die reine $(\text{SiO}_2)_{192}$ -Faujasitstruktur, die zuerst geometrieoptimiert wurde. Danach wurde die Simulationstemperatur mit einer Heizrate von 0,25 K/ps beginnend bei 300 K auf 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K bzw. 1200 K angehoben. Dabei wurde das isotherm-isobare NPT-Ensemble benutzt. Die Temperatur- und Druckkontrolle wurde durch Geschwindigkeitsskalierung bei jedem Zeitschritt und das Nosé-Hoover-Barostat erreicht, welches keinen Solldruck aufweist und den Bewegungsgleichungen von Shinoda [174, 175] folgt. Beim Erreichen der jeweiligen Endtemperatur wurden die Strukturen für 300 ps unter Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostates [176, 177] equilibriert. Im nächsten Schritt wurde das Volumen der fünf würfelförmigen Einheitszellen so skaliert, dass sie dem durchschnittlichen Volumen der jeweilig vorangegangenen NPT-Simulation entsprachen (VOL0). Anschließend wurde das Volumen der Einheitszelle schrittweise reduziert (VOL1 bis VOL12, siehe Tabelle 3.2), sodass VOL10 der Dichte von Silikatglas entspricht. Zwischen diesen Volumenreduktionsschritten fand die Optimierung der Systeme mit anschließender Equilibrierung für 1 ns unter Verwendung des kanonischen Ensembles (NVT-Ensembles) und des Nosé-Hoover-Thermostats statt. Nur in wenigen Fällen war die Verlängerung der Simulatio-

Tabelle 3.2: Massendichte ρ , Zellparameter a und Volumen V der würfelförmigen simulierten Einheitszellen VOL0 bis VOL12 bei $T = 1200$ K.

	ρ [g/cm ³]	a [Å]	V [nm]
VOL0	1,315	24,420	14,563
VOL1	1,380	24,035	13,884
VOL2	1,448	23,649	13,226
VOL3	1,522	23,263	12,590
VOL4	1,600	22,878	11,974
VOL5	1,683	22,492	11,379
VOL6	1,773	22,107	10,803
VOL7	1,869	21,721	10,248
VOL8	1,972	21,335	9,712
VOL9	2,083	20,950	9,195
VOL10	2,202	20,564	8,696
VOL11	2,330	20,179	8,216
VOL12	2,540	19,611	7,542

nen um eine weitere Nanosekunde notwendig, um die vollständige Equilibrierung des Systems zu gewährleisten. Die Durchschnittswerte der auszuwertenden Eigenschaften wurden aus den letzten 200 ps jeder NVT-Simulation bestimmt. Zur Überprüfung ihrer Reproduzierbarkeit wurden alle Simulationen im Ganzen wiederholt. Für die Ausdehnungssimulationen wurde das Prozessschema (Abbildung 3.2) beginnend bei einem der Zwischenschritte VOL3 bis VOL6 rückwärts durchlaufen. Die NVT-Simulation mit dem neuen Startvolumen wurde ein zweites Mal durchlaufen, bevor das Volumen der Einheitszelle auf den vorherigen Wert erhöht wurde (siehe Tabelle 3.2). Die Simulationszeit betrug wieder 1 ns und der Prozess wurde bis zum Erreichen des Volumens von VOL0 wiederholt.

Die Diffraktogramme wurden durch die Software BIOVA Material Studios berechnet.

Die Molekulardynamik-Simulationen wurden als Kooperation in der Arbeitsgruppe Sierka mit wertvoller Unterstützung von Andreas Erlebach durchgeführt. Die Darstellung der Ring- und Käfigstrukturen in den Abbildungen 5.5 und 5.6 wurden von Zhiwen Pan (AG Wondraczek) angefertigt.

4 Untersuchungen zum thermisch induzierten Kollaps am LSX

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden bereits teilweise im Artikel „Thermal collapse and hierarchy of polymorphs in a faujasite-type zeolite and its analogous melt-quenched glass“ in der Zeitschrift *The Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [30]. Es wird im weiteren Verlauf des Kapitels nicht separat auf diesen Artikel verwiesen werden.

4.1 Ex-situ-Untersuchungen

Für die ersten Kollapsuntersuchungen wurden mehrere LSX-Proben bei Temperaturen zwischen 750 °C und 888 °C für je 2 h ausgelagert. Die anschließend angefertigten Röntgendiffraktogramme und Ramanspektren sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu sehen.

Die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4.1) der Proben die bis 770 °C behandelt wurden zeigen deutlich die Kristallstruktur des LSX (Fd-3m) [178]. Die bei 780 °C behandelte Probe weist dagegen einen breiten amorphen Berg auf, auf dem aber noch kleine Reflexe des LSX zu erkennen sind. Die Amorphisierung ist demnach noch nicht vollständig. Hingegen sind im Diffraktogramm der bei 790 °C behandelten Probe keine Reflexe mehr zu finden. Die Zeolithstruktur konnte vollständig in eine röntgenamorphe Phase überführt werden. Bei fortschreitender Temperaturbehandlung sind bereits ab 800 °C neue Reflexe zu erkennen, die nicht zur LSX-Struktur gehören, sondern dem α -Carnegieit zugeordnet werden können. Dieser weist β -Cristobalith Struktur auf [179, 180] (AMCD 0017677 [181], ICSD 16913 [182]). Bei noch höheren Temperaturen werden auch Reflexe von Nephelin mit Tridymit Struktur [183] sichtbar (ICSD 26007 [184] und ICSD 9541 [185]). Bei beiden Mineralen handelt es sich um Tektosilikate mit derselben chemischen Zusammensetzung (idealisiert NaAlSiO_4) aber unterschiedlichen Kristallstrukturen [179, 183], also um Polyamorphe. Die Phasenbeziehung zwischen Nephelin und Carnegieit verhält sich wie die zwischen Tridymit und Cristobalit mit einem Hochtemperaturphasenübergang bei ca. 1250 °C-1300 °C [183, 186–188]. Unterhalb von 700 °C wandelt sich die reine NaAlSiO_4 Hochtemperaturform α -Carnegieits reversibel in β -Carnegieit um [179]. Es ist aber aus der Literatur bekannt, dass in Fällen, in denen ein Überschuss von Na_2O in der Zusammensetzung vorliegt, stabile Phasen von α -Carnegieit bis 600 °C erhalten werden können, die bei sehr schnellem Abkühlen auch bei Raumtemperatur noch nachweisbar sind [182, 189]. Das überhaupt Carnegieit als Zwischenphase zwischen amorphisiertem LSX und Nephelin auftritt ist unerwartet, aber ebenfalls aus

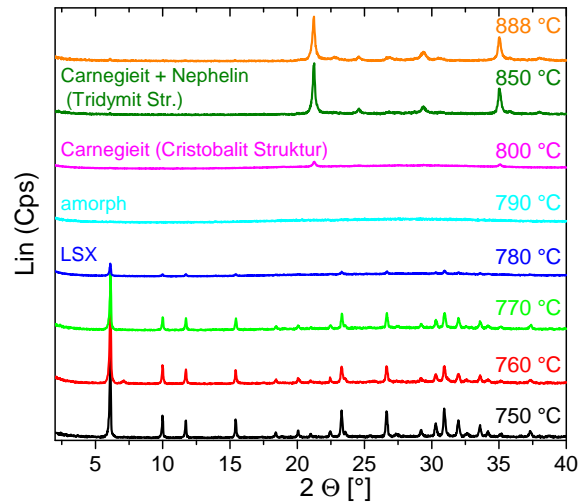


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme der 2 h bei der angegebenen Temperatur behandelten LSX Proben.

der Literatur für Na-**FAU** [2, 190] und Na-**LTA** Systeme [9, 56, 165, 190, 191] bekannt. Die Hauptursache für diesen Umstand wird in der Struktur der beiden Minerale im Vergleich zum Faujasit gesehen. Der α -Carnegieit ist wie der Faujasit kubisch, während der Nephelin eine hexagonale Struktur aufweist. Ausgehend von einer amorphen Phase, die aus einer kubischen Phase entstand, erscheint somit die Kristallisation in eine weitere kubische Phase gegenüber der Kristallisation in eine hexagonale Phase bevorzugt.

In Abbildung 4.2 sind die den Kollapsprozess beschreibenden Ramanspektren dargestellt. Die entsprechende Bandenzuordnung befindet sich in Tabelle 4.1. Analog zu den XRD-Untersuchungen sind bis 770 °C keine Änderungen in der Spektrenform zu erkennen, die eine Änderung der Struktur anzeigen würden. Allerdings treten kleine Variationen der Spektren auf, welche wahrscheinlich durch Dehydratisierung und die Bewegung von Kationen innerhalb der Käfige beim Aufheizen zu begründen sind [195, 202]. Das deutlichste Signal im Spektrum des kristallinen LSX bei ca. 515 cm^{-1} entspricht einer T-O-T Schwingung (T = Si oder Al) in 4-gliedrigen Ringen. Im Bereich von niedrigeren Wellenzahlen sind zwei schmale Banden zu erkennen, die der T-O-T Schwingung in 6-gliedrigen Ringen entsprechen. Dies entspricht der Struktur des Faujasits, dessen Struktureinheiten aus Vierer- und Sechseringen aufgebaut sind (siehe Abbildung 2.1). Die Schwingung des Zwölferrings wäre aufgrund des großen T-O-T Winkels bei sehr kleinen Wellenzahlen ($<300\text{ cm}^{-1}$) zu erwarten. Allerdings treten in diesem Frequenzbereich außerdem Torsions- und Kationen-Sauerstoff-Schwingungen auf, wodurch die Interpretation dieses Bereiches sehr erschwert wird. Das Spektrum, welches nach der Temperaturbehandlung bei 790 °C aufgenommen wurde, zeigt sehr breite Banden und entspricht im Gesamterscheinungsbild dem Spektrum eines schmelzgegossenen Alumosilikatglases [199, 200, 202]. Der Zeolith scheint vollständig amor-

Tabelle 4.1: Ramanbandenzuordnung zu den in Abbildung 4.2 dargestellten Spektren. (as - asymmetrisch, b - breit, sh - Schulter, N - Nephelin, C - Carnegieite) Übernommen aus [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Position	Zuordnung	Quellen
RT (Na,K)-LSX		
295	δ -T-O-T	[192–198]
384	(6-gliedriger Ring)	
465	δ -T-O-T	
514	(4-gliedriger Ring)	
709	-	[192–194]
806	ν_{sym} T-O	
980		
1026	ν_{asym} T-O	
1066		
LSX 2 h 790 °C-NaAlSiO ₄ Glas		
493 (as,b)	δ -T-O-T	[199–201]
~560 (sh)		
~730 (b)	ν_{sym} T-O	[199, 202]
~1000 (b)	ν_{asym} T-O	
LSX 2 h 888 °C-Carnegieite und Nephelin		
202 (w)	N	[199, 202]
325 (sh)	C	
350	N	
380	C	
406	N	
435	N	
460	C	
484 (sh)	N	
510 (sh)	N	
700	ν_{sym} T-O	[199]
987	ν_{asym} T-O	
1082 (b)		

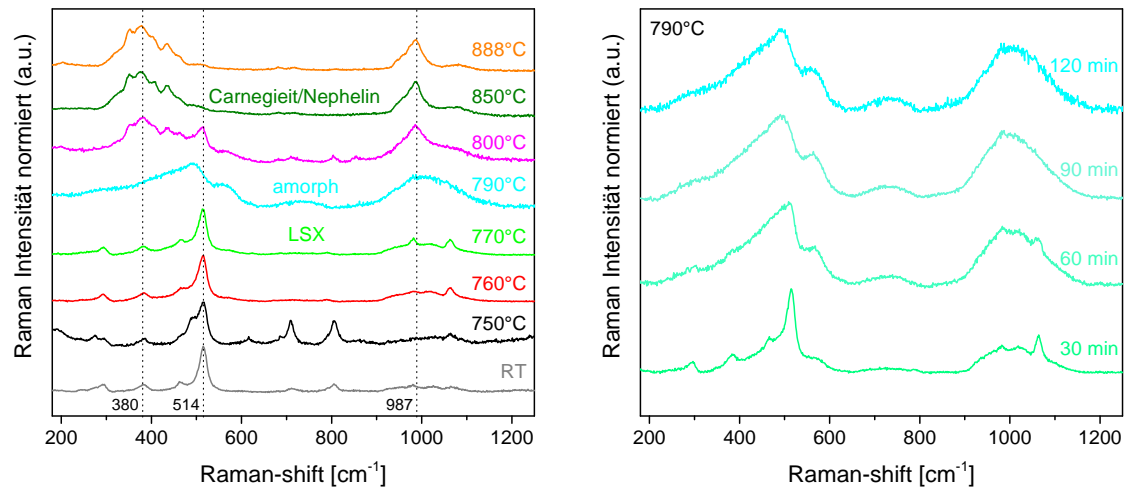


Abbildung 4.2: Links: *Ex-situ*-Ramanspektren des 2 h temperaturbehandelten LSX. Rechts: *Ex-situ*-Ramanspektren der zeitabhängigen Temperaturbehandlung bei 790 °C.

phisiert. Der rechte Teil von Abbildung 4.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperaturbehandlung bei 790 °C. Nach 30 min sind nur wenige Änderungen zum Ausgangszustand zu erkennen, während nach 90 min der Amorphisierungsprozess abgeschlossen scheint. Bei den drei breiten Banden, die das Spektrum des amorphisierten LSX ausmachen, handelt es sich im Bereich von 250 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹ um die Biegeschwingung von T-O-T in verschiedenen großen Ringsystemen, bei ~730 cm⁻¹ um die symmetrische T-O Streckschwingung und bei ~1000 cm⁻¹ um die asymmetrische T-O Streckschwingung in den Tetraeder (Referenzen siehe Tabelle 4.1). Dabei umfasst die Bande bei 250 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹ den gesamten Bereich, in dem beim kristallinen LSX die Banden der einzelnen Ringgrößen separat zu erkennen sind. Es kommt also beim Kollapsprozess zu einem Verlust der mittelreichweitigen Ordnung, der hier seinen Ausdruck in verschiedenen Ringgrößen und verzerrten Innenringwinkeln findet. Die entstehende Struktur scheint gut mit der eines Glases vergleichbar.

Bei fortschreitender Temperaturbehandlung werden in den Spektren wieder schmalere, wenn auch überlagerte Banden sichtbar. Die bereits bei 800 °C beginnende Kristallisation von Carnegieite ist im Ramanspektrum wesentlich deutlicher zu erkennen, als im XRD-Diffraktogramm. Die Hauptbande im niedrigfrequenten Bereich des Spektrums verschiebt ihr Maximum ab 850 °C auf 380 cm⁻¹, was der T-O-T Biegeschwingung eines 6-gliedrigen Ringes entspricht, während im Bereich der 4-gliedrigen Ringe (um 500 cm⁻¹) nur noch ein sehr schwaches Signal zu erkennen ist. Dies deckt sich mit der Struktur von Carnegieit und Nephelin, die ausschließlich aus Sechseringen aufgebaut sind. Dass in einer laut XRD-Untersuchung kristallinen Probe dennoch eine recht breite Bande (350 cm⁻¹ bis 500 cm⁻¹) vorliegt, ist dem Umstand geschuldet, dass diese aus vielen sich überlappenden Banden besteht, welche den unterschiedlich mit Si und Al Atomen besetzten Sechseringen in Carnegieit und Nephelin

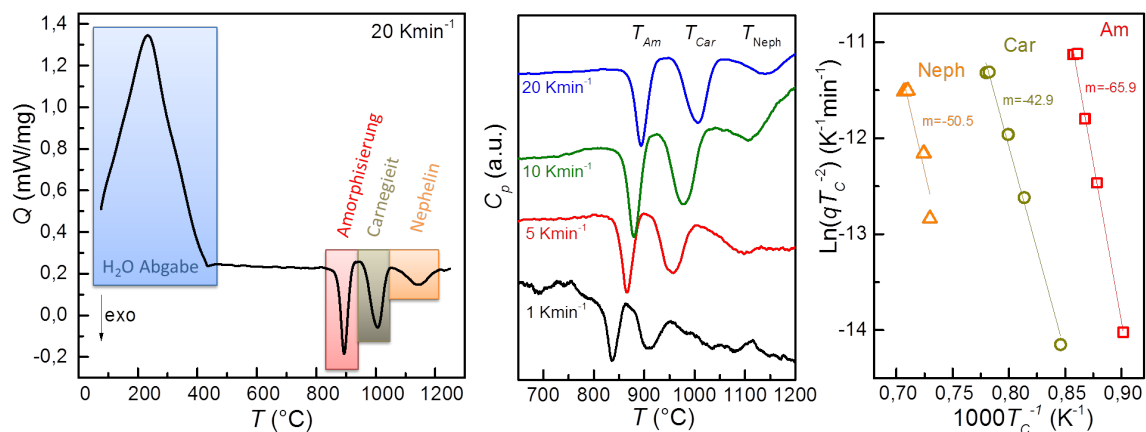


Abbildung 4.3: Exemplarische DSC-Kurve eines Aufheizvorganges (links) und Ausschnitte der C_p -Kurven bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (mitte) von unbehandeltem LSX. Rechts: Kissinger-Auftragung für die Amorphisierung und Rekristallisation von Carnegieit (Car) und Nephelin (Neph). Die Linien entsprechen den linearen Fits der Daten mit dem Anstieg m . Übernommen aus [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

entsprechen. Der Nephelin weist aufgrund seiner geringeren Symmetrie mehr Ramanbanden auf. Deren genaue Zuordnung ist in Tabelle 4.1 angegeben.

4.2 In-situ-Untersuchungen

Es wurden DSC-Untersuchungen mit verschiedenen Heizraten an LSX-Proben durchgeführt, um die unterschiedlichen Aktivierungsenergien von Amorphisierung und Rekristallisation von Carnegieit und Nephelin zu bestimmen (siehe Abbildung 4.3). Alle DSC-Kurven weisen im Verlauf bis ca. 450°C einen großen breiten endothermen Peak auf, der der Wasserabgabe zuzuordnen ist. Die große innere Oberfläche des Zeolithen bietet eine hervorragende Adsorptionsfläche. Im weiteren Temperaturverlauf treten drei gut separierte exotherme Peaks auf, die durch XRD- und Raman-Untersuchungen der Amorphisierung (ca. 890°C) und der Rekristallisation von Carnegieit (ca. 1005°C) sowie von Nephelin (ca. 1140°C) zugeordnet werden können. Alle Temperaturangaben beziehen sich dabei auf eine Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min . Im Gegensatz zum klassischen Schmelzen verläuft die Amorphisierung exotherm. Dies legt nahe, dass der Zeolith eine höhere Enthalpie besitzt, als die amorphe Phase, in die er kollabiert [33]. Greaves *et al.* berichtet neben dem exothermen Signal, das dem Übergang von Zeolith zu LDA entspricht, auch von einer endothermen Schulter, welche dem LDA-HDA-Übergang zuzuordnen ist [1, 33]. Anhand der hier vorliegenden Messungen können diese zwei Signale nicht separiert werden. Mit steigender Aufheizgeschwindigkeit werden die einzelnen Signale etwas schmaler und verschieben sich zu höheren Temperaturen. Dies ist typisch für nicht isotherme Aufheizvorgänge aufgrund der ansteigenden begrenzten

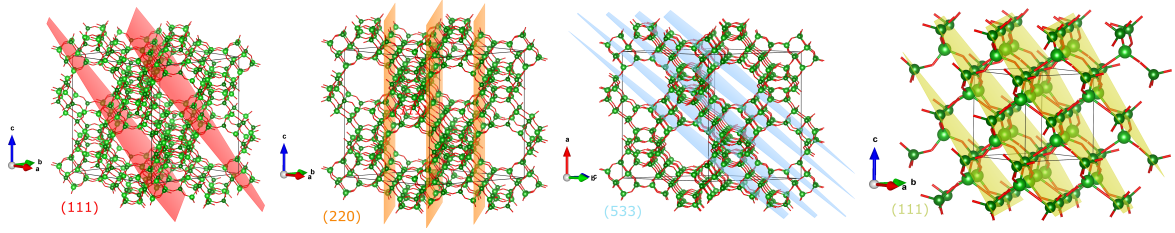


Abbildung 4.4: Darstellung der in den Hochtemperatur-XRD-Messungen untersuchten Netzebenen-scharen, v.l.n.r. {111} bei 6 °2Θ, {220} bei 10 °2Θ, {533} bei 22 °2Θ im Diffraktogramm des Faujasits sowie {111} bei 20 °2Θ im Diffraktogramm des Carnegieits.

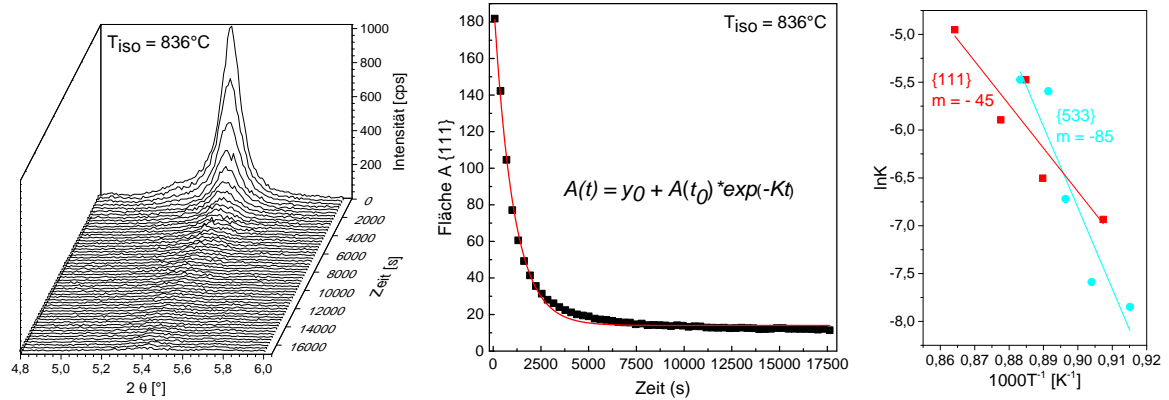


Abbildung 4.5: Links: Verlauf des {111}-Reflexes während der isothermen HT-XRD-Messung bei 836 °C. Mitte: Auftragung der Fläche des {111}-Reflexes über die Zeit und Fit nach Gleichung (4.2). Rechts: Arrheniusauftragung für die Reflexe {111} (rot) und {533} (türkis). Verändert nach [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Wärmeleitung bei verkürzter Messzeit. Für die Berechnung der drei Aktivierungsenergien E_a aus der Position des Peakmaximums T_C in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit q wurde als Näherung die von Kissinger eingeführte Version der Arrhenius-Gleichung benutzt [144],

$$\ln \left(\frac{q}{T_C^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_C}. \quad (4.1)$$

Bei Auftragung der linken Seite über $1/T_C$ ist eine Gerade mit dem Anstieg E_a/R zu erwarten. Durch lineare Regression der experimentellen Daten (siehe Abbildung 4.3 rechts) ergeben sich folgende Werte für E_a in den einzelnen Phasen: $E_a(\text{Am}) = (548 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a(\text{Car}) = (357 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a(\text{Neph}) = (420 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Aufgrund der begrenzten Aussagekraft von nichtisothermen DSC-Experimenten wurden zum Vergleich auch isotherme *in-situ*-Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen durchgeführt. Um eine hohe Wiederholfrequenz der Einzelmessungen zu ermöglichen wurde pro Experiment

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien E_a in (kJ mol^{-1}) für Amorphisierung und Rekristallisation aus Kissinger- und Ozawa-Auswertung der DSC-Messungen sowie jene Werte die aus dynamischen und isothermen XRD-Messungen. Übernommen aus [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

		E_a (kJ mol^{-1})				
		{111}	{hkl}		Carnegieit	Nephelin
DSC	Kissinger	548 ± 8			357 ± 8	420 ± 8
XRD	iso	378 ± 66	706 ± 146	{533}	981 ± 26 {111}	-
	dyn	434 ± 34	483 ± 59	{220}	-	-

jeweils nur ein Reflex beobachtet. Dieser Reflex repräsentiert jeweils eine bestimmte Gruppe an Netzebenen {hkl} der entsprechenden Kristallstruktur (siehe Abbildung 4.4). Isotherm untersucht wurden die {111}-Netzebenenengruppe, als diejenige mit dem intensivsten Signal im Diffraktogramm und dem größten Abstand untereinander und die {533}-Gruppe mit wesentlich geringerem Netzebenenabstand.

Die Entwicklung des {111}-Reflexes mit fortschreitender Behandlungszeit ist in Abbildung 4.5b dargestellt. Deutlich ist die Abnahme der Signalintensität mit der Zeit bis zum vollständigen Verschwinden bei abgeschlossener Amorphisierung zu erkennen.

Für die Auswertung der Reaktionskinetik wurde die durch Integration erhaltene Fläche A des Reflexes über der Behandlungszeit t aufgetragen und mit einer Kinetikgleichung erster Ordnung gefittet (siehe Abbildung 4.5 Mitte),

$$A(t) = y_0 + A(t_0) \cdot e^{-Kt}, \quad (4.2)$$

wobei K die Reaktionsrate bei Temperatur T und y_0 eine Konstante darstellen. Details zu allen Fits können den Tabellen in Kapitel 1 im Anhang entnommen werden. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

konnten die Aktivierungsenergien für den Kollaps der entsprechenden Netzebenen $E_a\{111\} = (378 \pm 66) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a\{533\} = (707 \pm 148) \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten werden. Damit liegt die Aktivierungsenergie für die Ebene {111} etwas unterhalb des Wertes, der mittels der Kissinger-Auswertung bestimmt wurde, während der Wert für die Ebene {533} weit darüber liegt (siehe Tabelle 4.2). Da es sich beim Faujasit um eine isotrope Struktur handelt, ist das Auftreten von unterschiedlichen Aktivierungsenergien für unterschiedliche Netzebenen unerwartet. Die hier dargestellten Hochtemperatur-XRD-Ergebnisse legen nahe, dass die {111} Netzebenen, welche eine große offene Porenstruktur repräsentieren, leichter kollabieren als die kleineren Struktureinheiten, wie die {533}-Netzebenen. Allerdings ist diese Interpretation aufgrund des großen experimentellen Fehlers bei der Kinetikbestimmung sehr vorsichtig anzuwenden.

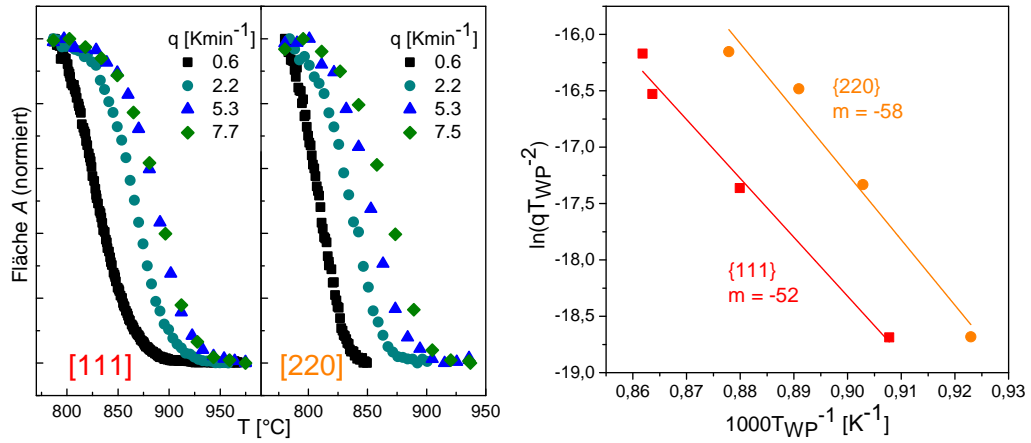


Abbildung 4.6: Links: Auftragung der Fläche des {111}- und {220}-Reflexes über der Temperatur für je vier verschiedene Heizraten. Rechts: Kissingerauftragung für beide Reflexe aus den jeweiligen Wendepunkten von links. Übernommen aus [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Zusätzlich zu den bisher erläuterten Methoden wurden auch dynamische *in-situ*-Hochtemperatur-XRD-Messungen an den {111}- und {220}-Netzebenen durchgeführt. Auch bei diesen Messungen wurde der strukturelle Kollaps der Zeolithstruktur durch das kontinuierliche Abnehmen der Reflexfläche mit fortschreitender Temperatur verdeutlicht. Analog zu den nicht isothermen DSC-Messungen verschob sich der Reaktionsbeginn mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 4.6 links). Für die folgende Auswertung wird angenommen, dass der Wendepunkt der über der Temperatur aufgetragenen Reflexfläche, der Temperatur T_{WP} mit der größten Reaktionsrate entspricht und diese vergleichbar mit der Peakmaximumtemperatur T_C des Amorphisierungssignals der DSC-Kurven ist. Darauf aufbauend wurde eine Kissinger-Auswertung basierend auf Gleichung (4.1) unter Verwendung von T_{WP} vorgenommen (siehe Abbildung 4.6 rechts). Hierbei liefern beiden Netzebenen ähnliche Aktivierungsenergien $E_a\{111\} = (434 \pm 34) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a\{220\} = (483 \pm 59) \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.2). Erwähnenswert ist, dass diese beiden Netzebenen Gruppen größere Netzebenenabstände repräsentieren als die {533}-Netzebenen. Insgesamt fallen alle Ergebnisse der isothermen und dynamischen Messungen (mit Ausnahme der {533}-Messung) in den Bereich von $E_a(am) \sim 350 \text{ kJ mol}^{-1} \dots 550 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für andere Zeolithstrukturen sind etwas geringere Werte bekannt, z.B. $E_a(4A) = 210 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19] und $E_a(A) = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ [191]. Allerdings muss der Vergleich von verschiedenen Zeolithen sehr vorsichtig erfolgen, da bereits geringe Zusammensetzungunterschiede oder verschiedene hydrothermale Behandlungen großen Einfluss auf die Stabilität bzw. den Amorphisierungsprozess haben [9–11, 56, 164, 165].

Neben der Zeolithamorphisierung wurde auch die Rekristallisation von Carnegeit anhand der {111}-Netzebene mittels *in-situ*-Hochtemperatur-XRD untersucht. Die Fläche A des entsprechenden Reflexes wurde durch Integration bestimmt, gegen die Behandlungs-

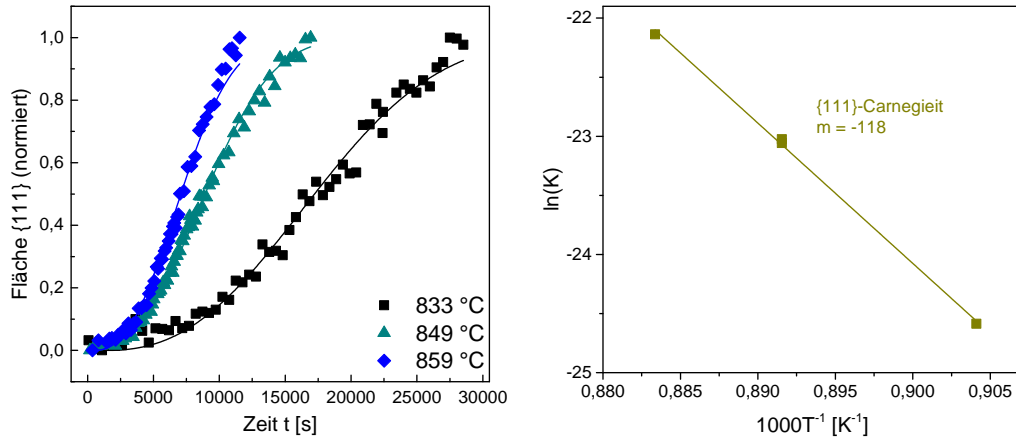


Abbildung 4.7: Links: Auftragung der Fläche des {111}-Reflexes des Carnegieits über der Zeit für drei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Arrhenius-Plot für die Rekristallisation von Carnegieit. Verändert nach [30] mit Genehmigung von AIP Publishing.

zeit t aufgetragen, normiert und mit der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Evan-Gleichung (JMAKE) [141–143, 203] für Kristallisationsprozesse gefittet (siehe Abbildung 4.7),

$$A(t) = 1 - e^{-K(t-t_0)^n}. \quad (4.4)$$

Dabei entspricht K der Reaktionsrate und bei n handelt es sich um den Avrami-Koeffizient. Dieser gibt Auskunft über die Dimensionalität des Kristallisationsprozesses. Für alle drei untersuchten Temperaturen ergab sich ein Avrami-Koeffizient von $n \sim 2,5$. Dieser Wert entspricht einem dreidimensionalen diffusionskontrolliertem Kristallisationsprozess [142]. Auf Grundlage der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (4.3)) wurde durch Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergie bestimmt. Sie beträgt für die Rekristallisation von Carnegieit $E_a = (981 \pm 26) \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert enthält wahrscheinlich einen großen experimentellen Fehler, da während der Messung aufgrund von experimentellen Beschränkungen das Plateau, dass sich bei langen Behandlungszeiten einstellt, nicht abgewartet werden konnte. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass der Hauptbestandteil jeder Probe nach der Messung aus kristallinem Carnegieit bestand. Die durch die dynamischen DSC-Messungen und durch die isothermen Hochtemperatur XRD-Messungen erhaltenen Werte ($E_a(\text{DSC}) = (357 \pm 12) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a(\text{XRD}) = (981 \pm 26) \text{ kJ mol}^{-1}$) für die Rekristallisation von Carnegieit unterscheiden sich relativ stark. In der Literatur finden sich Aktivierungsenergien für die Rekristallisation von β -Carnegieit aus amorphisiertem Zeolith 4A von $E_a = 197,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20] und aus einer ausgefällten amorphen Vorstufe von $E_a = 591 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19]. Zusammen mit den hier ermittelten Werten ergibt sich ein sehr breiter Bereich an Aktivierungsenergien, die vor allem auch von der konkreten Zusammensetzung abhängen [19].

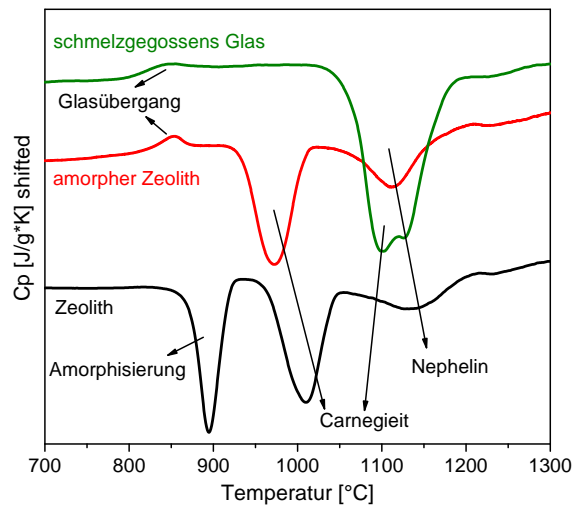


Abbildung 4.8: Wärmekapazitätsmessungen des unbehandelten LSX (schwarz), des amorphenisierten LSX (rot) und des LSX-Glases (grün). Die Aufheizrate für alle Messungen betrug 20 K/min .

4.3 Vergleich von Glas und amorphenisiertem Zeolith

Abbildung 4.8 zeigt die Wärmekapazitätsverläufe des unbehandelten LSX, des amorphenisierten LSX und des schmelzgegossenen Glases. Alle drei Messungen fanden bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min statt. Die Kurve des unbehandelten Zeolithen zeigt drei Signale, die aufgrund der *ex-situ*-XRD-Untersuchungen der Amorphisierung sowie der Rekristallisation von Carnegieit und Nephelin zugeordnet werden können. Details dazu und zur Heizratenabhängigkeit der Signale finden sich in Kapitel 4.2. Die extern amorphisierte Probe zeigt in ihrem Wärmekapazitätsverlauf einen Glasübergang bei $\sim 820^{\circ}\text{C}$ sowie zwei weitere gut separierte Signale, welche wiederum der Rekristallisation von Carnegieit und Nephelin zugeordnet werden können. Im Vergleich zum unbehandelten Zeolithen sind diese Signale zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben. Das schmelzgegossene Glas zeigt in seinem Wärmekapazitätsverlauf ebenfalls bei $\sim 820^{\circ}\text{C}$ einen Glasübergang und im Bereich von 1030°C bis 1190°C ein breites Signal mit einer Doppelspitze. Genau in diesem Temperaturbereich tritt beim amorphen Zeolith die Nephelinrekristallisation auf. Die C_p -Kurve des schmelzgegossenen Glases zeigt keine separate Carnegieitrekristallisation.

Um zu klären, ob es sich bei der Doppelspitze um die Überlagerung der Carnegieit- und der Nephelinkristallisation oder um zwei unterschiedliche Nephelinkristallisationen handelt, wurden mehrere Glasproben bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe des C_p -Signal ausgelagert. Mittels der anschließenden XRD-Untersuchungen konnte immer nur eine Nephelinphase nachgewiesen werden, siehe auch [30]. Da jedoch die externe Temperaturbehandlung gerade bei so stark überlagerten Signalen in Bezug auf Aufheizgeschwindigkeit, Temperatur und Haltezeit etliche Schwierigkeiten aufweist, wurde eine *in-situ*-Hochtemperatur-XRD-

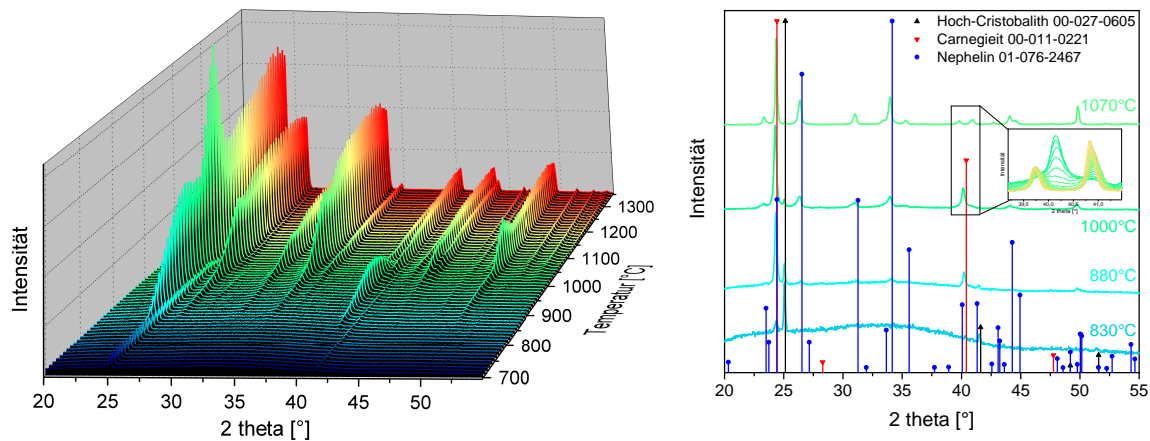


Abbildung 4.9: Links: Ausschnitt der Hochtemperatur-XRD-Messungen des LSX-Glases durchgeführt in Intervallen von 10 K von 700 °C bis 1350 °C. Rechts: Ausgewählte Diffraktogramme, mit den zugeordneten Phasen Hoch-Cristobalit, Carnegieit und Nephelin. Die Einfügung zeigt den Bereich von 39 °2 θ bis 42 °2 θ im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1200 °C

Messung am schmelzgegossenen Glas durchgeführt. Im Temperaturbereich von 550 °C bis 1350 °C wurde dabei in Intervallen von 10 °C ein Diffraktogramm aufgenommen. Dies entspricht einer durchschnittlichen Heizrate von 0,88 K/min. Der Gesamtverlauf ist in Abbildung 4.9 links dargestellt. Zu Beginn besitzt dieser den zu erwartenden amorphen Berg, auf dem zwei schwache Reflexe zu erkennen sind, welche bis ~ 1000 °C unverändert bestehen bleiben und danach an Intensität verlieren. Etliche weitere Reflexe erscheinen im Temperaturbereich zwischen ~ 850 °C und 1000 °C, wobei manche bis zu einem Plateau kontinuierlich an Intensität zunehmen und andere nach einem Maximum, abrupt an Intensität verlieren und anschließend wieder an Intensität zunehmen. Im rechten Teil der Abbildung 4.9 sind einzelne Diffraktogramme dargestellt, an denen eine Zuordnung der entsprechenden Phasen vorgenommen wurde. Bereits zu Beginn der Untersuchung sind zwei kleine Reflexe bei ~ 25 °2 θ und ~ 42 °2 θ zu erkennen. Diese entsprechen einer Hoch-Cristobalitphase (ICDD 00-027-0605). Ab 830 °C treten auf dem amorphen Berg zwei weitere Reflexe bei ~ 24 °2 θ und ~ 41 °2 θ auf, diese Positionen entsprechen den zwei intensivsten Reflexen des Carnegieits (ICDD 00-011-0221 [204]). Bis 880 °C verringert sich der amorphe Berg, die Intensität der Carnegieitreflexe nimmt zu und weitere Reflexe sind zu erkennen. Diese können einer Nephelinphase (ICDD 01-076-2467 [205]) zugeordnet werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist schließlich kein amorpher Berg mehr in den Diffraktogrammen zu erkennen und die Reflexe des Nephelins erscheinen stärker ausgeprägt. Die exakte Temperatur ab der kein Carnegieit mehr vorliegt ist schwierig zu bestimmen, da der Hauptreflex bei 24 °2 θ auch im Diffraktogramm des Nephelins auftritt. Das Signal des Carnegieits bei 40 °2 θ ist ab ~ 1070 °C völlig verschwunden, wobei bei dieser Temperatur bereits rechts und links von diesem Reflex

zwei zur Nephelinphase gehörige Reflexe zu erkennen sind (siehe Einfügung in Abbildung 4.9 rechts). Beide Carnegieitreflexe besitzen im Temperaturbereich von $\sim 970^\circ\text{C}$ bis 1000°C ein lokales Intensitätsmaximum, auf das ein Intensitätsabfall bei Temperaturanstieg folgt. Es kann gefolgert werden, dass in diesem Temperaturbereich Carnegieit die Hauptphase bildet und anschließend in Nephelin umgewandelt wird, denn erst oberhalb von 1000°C ist ein starkes Anwachsen der Intensität der Nephelinreflexe zu verzeichnen. Die Reflexe bei $\sim 24^\circ 2\Theta$ und $\sim 50^\circ 2\Theta$ weisen bei $\sim 1070^\circ\text{C}$ ein (weiteres) Intensitätsmaximum auf. Alle Signale verschieben sich mit steigender Temperatur kontinuierlich zu etwas geringeren Winkeln aufgrund der temperaturbedingten Dehnung der Einheitszelle. Es ist also gerade aufgrund der Intensitätsverhältnisse der Reflexe im frühen Stadium der Kristallisation davon auszugehen, dass zuerst der Carnegieit rekristallisiert und dann eine Nephelinphase auftritt. Die durchgeführten Untersuchungen lassen darauf schließen, dass dabei der Nephelin aus der Carnegieitphase gebildet wird.

Demnach handelt es sich auch bei der Doppelspitze im C_p Signal des schmelzgegossenen Glases um die überlagerte Kristallisation von Carnegieit und Nephelin. Folglich findet in allen drei mittels DSC untersuchten Proben zuerst die Rekristallisation von Carnegieit und dann bei höheren Temperaturen die Rekristallisation von Nephelin statt, obwohl es sich bei Carnegieit um die Hochtemperaturform von Nephelin handelt [187]. Dieser Umstand wurde schon von einigen Wissenschaftlern für verschiedene Zeolithsysteme und Zusammensetzungen beobachtet und diskutiert [8, 10, 79, 190]. Ausschlaggebend ist demnach wohl vor allem die gleiche kubische Symmetrie von Faujasit und Carnegieit im Vergleich zur hexagonalen Symmetrie von Nephelin. Die Ostwaldsche Stufenregel, besagt, dass ein Übergang nicht automatisch in den energetisch günstigsten Zustand erfolgen muss, sondern häufig erst eine metastabile Zwischenphase ausgebildet wird, die dem Ausgangszustand energetisch oder strukturell näher ist [206, 207]. In Anlehnung daran ist folglich der Übergang von einem kubischen zu einem kubischen System energetisch und strukturell einfacher, als der direkte Übergang zum hexagonalen Nephelin. Dass die Rekristallisation im Glas bei höheren Temperaturen und so überlagert auftritt, ist verwunderlich, da weiter unten gezeigt wird, dass zwischen dem amorphen LSX und dem Glas keine nennenswerten kurzreichweitigen strukturellen Unterschiede bestehen. Außerdem erfolgt die Rekristallisation oberhalb des bei beiden Proben identischen T_g aus der flüssigen Phase. Trotzdem scheint die aus dem amorphen Zeolith gebildete flüssige Phase bei geringeren Temperaturen Kristallisationskeime für den Carnegieit auszubilden. Ein ähnliches Phänomen ist in der Veröffentlichung von Wondraczek *et al.* beschrieben [25]. In dieser wurden DSC-Messungen an unterschiedlich stark vorkollabierten Proben des Siliziumalumophosphat Zeoliths SAPO-34 durchgeführt, was zu Veränderungen in der Form des Rekristallisationssignals führte. Während nur gering bzw. gar nicht vorkollabiert Proben lediglich ein einzelnes Rekristallisationssignal zeigen, entwickelt sich mit steigender Vorbehandlungszeit eine Doppelspitze indem sich eine neue Spitze bei geringeren Temperaturen ausbildet. Noch längere Vorbehandlung führt bereits vor der

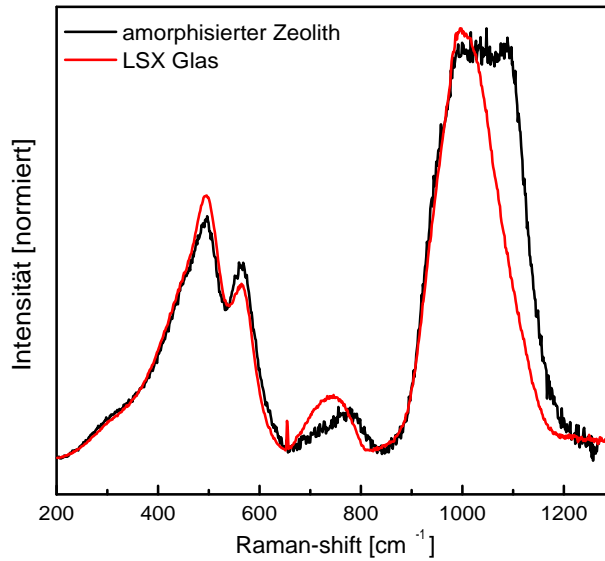


Abbildung 4.10: Normierte sowie temperatur- und frequenzkorrigierte Ramanspektren des amorphisierten LSX und des schmelzgegossenen Glases, (Laserwellenlänge: 514 nm, Vergrößerung: 20-fach)

DSC-Messung zur teilweisen Rekristallisation und das DSC-Signal entwickelt sich zu einem gering ausgeprägtem unsymmetrischen Peak mit einem Maximum bei der geringeren Temperatur. Für dieses Verhalten gibt es zwei verschiedene Interpretationen. Wenn der Kollaps des Zeolithen bei höheren Temperaturen als die Rekristallisation aus der amorphen Phase erfolgt, dann zeigen die wenig vorbehandelten Proben kein Rekristallisations- sondern nur ein Amorphisierungssignal. Erst die Proben, die von vornherein sowohl eine amorphe Phase und einen kristallinen Zeolithanteil aufweisen entwickeln dann die Doppelspitze, da während der Messung sowohl Rekristallisation als auch Amorphisierung auftreten. Andererseits ist es möglich, dass bei den wenig vorbehandelten Proben die LDA-Phase durch Struktureffekte zu einer sehr schnellen Keimbildung und Kristallisation führt, sodass nur ein Signal in der DSC-Messung zu erkennen ist. Die Proben, die schon durch die Vorbehandlung teilweise rekristallisiert sind, können bereits bei niedrigeren Temperaturen in der DSC-Messung vollständig rekristallisieren, sodass es zur Verschiebung bzw. der Ausbildung der Doppelspitze kommt. Letztere These wird in [25] vertreten.

Für den kurz- und mittlereichweitigen strukturellen Vergleich zwischen dem amorphisierten LSX und dem schmelzgegossenen Glas wurden Ramanspektren von beiden angefertigt. Von beiden Spektren wurde zuerst eine angepasste Basislinie abgezogen, bevor sie für den direkten Vergleich miteinander auf temperatur- und frequenzabhängige Streuintensität korrigiert wurden. Dafür wurde ein von Long 1977 [208] eingeführter Korrekturfaktor verwendet, der

häufig vor Entfaltungen zum Einsatz kommt [200, 209, 210],

$$I = I_{obs} \cdot R, \quad (4.5)$$

$$R = \tilde{\nu}_0^3 \left[1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} \right] \frac{\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4}. \quad (4.6)$$

Dabei entspricht ν_0 der eingestrahnten Laserwellenzahl $514 \text{ nm} = 19\,435,1 \text{ cm}^{-1}$, h der Planckkonstante, k der Boltzmannkonstante, c der Lichtgeschwindigkeit, T der Temperatur während der Messung und $\tilde{\nu}$ der gemessenen Wellenzahl in cm^{-1} . Die korrigierten Spektren wurden auf die höchste Intensität normiert und in Abbildung 4.10 dargestellt. Das Spektrum des amorphisierten LSX erscheint rauschiger aufgrund der Pulverform des Zeolithen. Für das Glasspektrum wurde eine feste Probe mit polierter Oberfläche verwendet. Im unteren Wellenzahlbereich zeigen beide Spektren einen nahezu identischen Verlauf. Eine breite Bande von 200 cm^{-1} bis $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ weist eine Schulter bei $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ und zwei Maxima bei 494 cm^{-1} und 562 cm^{-1} auf. Die Maxima können mit steigender Wellenzahl kleiner werden den Ringen zugeordnet werden, so entspricht das Maximum bei 494 cm^{-1} der Schwingung von Viererringen und das Maximum bei 562 cm^{-1} der Schwingung von Dreerringen jeweils mit gemischter Besetzung von Si und Al Atomen [210]. Die breit abfallende Schulter im Bereich von niedrigeren Wellenzahlen entspricht demnach einer Verteilung von größeren Ringsystemen [211]. Der mittelfrequente Bereich der Ramanspektren reicht von 650 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} und umfasst ebenfalls in beiden Spektren jeweils eine breite Bande. Das Maximum des Glasspektrums liegt bei $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit im Vergleich zum Spektrum des amorphisierten LSX zu etwas niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und außerdem symmetrischer ausgeprägt. Für diesen Bereich des Spektrums gibt es viele verschiedene Zuordnungen und Interpretationen [212–214]. Insgesamt ist er zu wenig verstanden und die beobachtete Band zu unstrukturiert, um verlässliche Informationen abzuleiten, deswegen wird auf diesen Teil des Spektrums nicht weiter eingegangen werden.

Im hochfrequenten Bereich von 850 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} treten die größten Unterschiede zwischen den Spektren auf. Beide Spektren weisen eine breite Bande in diesem Bereich auf. Im Spektrum des Glases reicht diese von 850 cm^{-1} bis 1180 cm^{-1} mit einem Maximum bei 1000 cm^{-1} . Die Bande des amorphen LSX ist etwas breiter und reicht von 850 cm^{-1} bis $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$, weist jedoch kein einzelnes Maximum, sondern von 990 cm^{-1} bis 1096 cm^{-1} ein breites Plateau auf, was auf die Überlagerung von mindestens zwei Banden hindeutet. Ganz allgemein wird diese Bande durch T-O Streckschwingungen ($T = \text{Si}, \text{Al}$) verursacht, wobei sie sich aus unterschiedlichen Streckschwingungen zusammensetzt, die aus verschiedenen tetraedrischen Umgebungen resultieren [215, 216]. Da in dem hier untersuchten System die Alkalien in derselben Menge wie das Aluminium vorhanden sind (idealisiert NaAlSiO_4), tritt das Aluminium vollständig tetraedrisch auf und es sind für das vollverknüpfte Netzwerk nur

Q^4 Gruppen zu erwarten. Zur Beschreibung der Spektren von vollständig verknüpften Silikat- bzw. Alumosilikatgläsern entwickelten Seifert *et al.* 1982 [200] ein einfaches Model, dass auf dem Zentralkraftmodel beruht [214,217]. Jenes Model geht davon aus, dass im Netzwerk zwei verschiedene Strukturen koexistieren, die sich in ihrem verknüpfenden T-O-T Winkel unterscheiden. Ursprünglich war dieses Konzept nur für reines Silikatglas entwickelt worden [218], Seifert *et al* [200] übertrugen es aber erfolgreich auf Alumosilikatgläser. Der hochfrequente Bereich des reinen Silikatglasspektrums wird dabei mit drei Gauss-Banden gefittet. Diese liegen bei 1050 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} und entsprechen in dieser Reihenfolge der W2 und den zwei W4 Moden für die Struktureinheit mit dem kleineren und dem größeren Winkel, (zur Erklärung der Nomenklatur siehe [200]). Alle drei Banden verschieben sich mit steigendem Einbau von NaAlO_2 zu geringeren Wellenzahlen bis sie bei $\text{Si/Al} = 1$ in etwa die Werte 940 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} erreichen [200,209]. Dabei weist die mittlere Bande in beiden Veröffentlichungen die größte Fläche auf, was einer stärkeren Präsenz von Struktur II (kleinerer Winkel) im Vergleich zu Struktur I (größerer Winkel) entspricht. Dies lässt sich sehr gut auf das hier gezeigte Glasspektrum übertragen, wobei das Maximum noch zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Im Vergleich dazu weist das Spektrum des amorphen Zeolithen diesen breiten Plateauverlauf bis 1100 cm^{-1} auf, was durch eine stark ausgeprägte Bande bei 1100 cm^{-1} zu erklären ist, welche zur Struktur I zuzuordnen ist. Demnach sind die Tetraeder im amorphen LSX häufiger durch größere Winkel verknüpft, als das im schmelzgegossenen Glas der Fall ist und die Struktur im amorphen Zeolithen kann als offener bzw. weniger dicht betrachtet werden [209]. Aus Temperatur- bzw. Druckuntersuchungen ist bekannt, dass bei steigender Temperatur vermehrt die Struktur I mit größerem Winkel ausgebildet wird [209], während unter Druck ein Anstieg in der Intensität von Struktur II zu erkennen ist [219].

Für die kurzreichweitigen Strukturuntersuchungen am amorphisierten Zeolith und dem schmelzgegossenen Glas wurden sowohl WAXS als auch Festkörper MAS-NMR Untersuchungen durchgeführt, die nun im folgenden erläutert werden.

Der linke Teil von Abbildung 4.11 links zeigt die Kurven der Strukturfaktoren des kristallinen LSX, des amorphen LSX und des schmelzgegossenen Glases. Alle drei Proben wurden als Pulverproben in Kapillaren vermessen. Der kristalline LSX zeigt das typische Pulverdiffraktogramm eines kristallinen Materials wobei die Bragg-Reflexion schlecht aufgelöst erscheint. Die Detektoreinstellungen sind dafür optimiert einen großen Bereich an Streuwinkeln abzudecken, dies ist allerdings mit einer schlechten Winkelauflösung verbunden. Der Röntgenstrukturfaktor $S(Q)$ des amorphen LSX zeigt eine amorphe Struktur mit nur sehr kleinen Resten von kristallinem LSX. In Abbildung 4.11 rechts sind vergleichend die $S(Q)$ von amorphem LSX und von LSX-Glas dargestellt. Die Unterschiede sind sehr klein. Darüber hinaus wurde das LSX-Glas in Pulverform in einer Kapillare und als festes Scheibchen vermessen. Die Strukturfaktoren beider Messungen sind nahezu identisch. Der Intensitätsverlust nahe 200 nm^{-1} in allen drei $S(Q)$ -Verläufen scheint einen nichtphysikalischen Ursprung zu

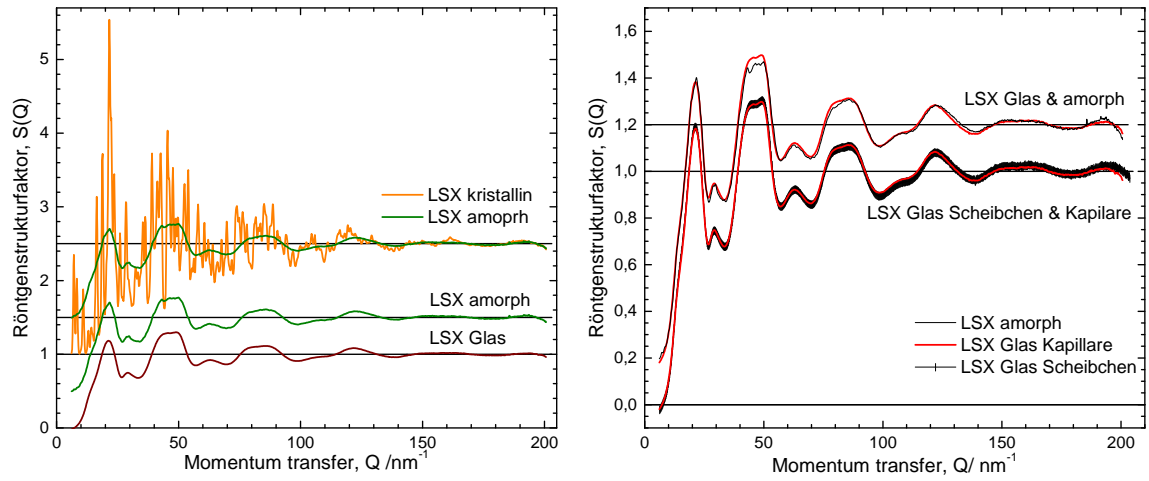


Abbildung 4.11: Röntgenstrukturfaktoren von vier LSX Proben. Links: Vergleich von kristallinem und amorphem LSX sowie einer Glasprobe. Rechts: Vergleich der verschiedenen Glasproben sowie des amorphen LSX mit dem Glas. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die oberen Kurven verschoben.

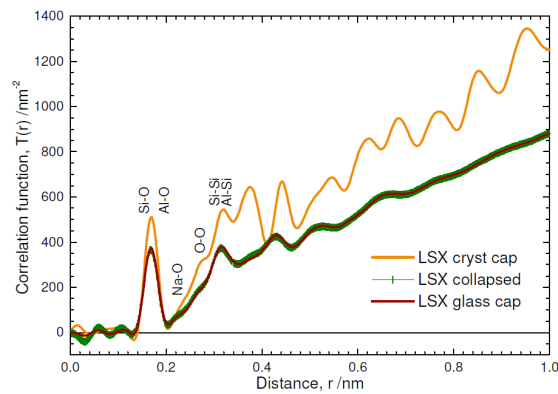


Abbildung 4.12: Die Realraumkorrelationsfunktion $T(r)$ der in Abbildung 4.11 dargestellten $S(Q)$'s sind, bis zu einem Abstand von 1 nm. Die Steilheit des Anstieges der Kurven ist abhängig von der durchschnittlichen Atomdichte, welche für den kristallinen Zeolith größer ist. Die ersten Peaks sind den entsprechenden Atompaaren zugeordnet.

haben. Die Realraumkorrelationsfunktionen $T(r)$ wurden berechnet als Fouriertransformationen (FT) der $S(Q)$ mit $Q_{max}=200 \text{ nm}^{-1}$ mittels

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1]M(Q) \sin(Qr) dQ. \quad (4.7)$$

Dabei wurde entweder der Dämpfungsfaktor $M(Q)$ nach Lorch [220] oder alternativ keine Dämpfung [$M(Q) = 1$] benutzt. Der Wert der Atomdichte ρ_0 wurde aus der Massendichte berechnet. Die mit Dämpfungsfaktor erhaltenen $T(r)$ Kurven sind in Abbildung 4.12 bis zu einem Abstand von 1 nm dargestellt. Die $T(r)$ Kurve des kristallinen LSX zeigt klare Peaks über den gesamten Messbereich, während die anderen beiden Kurven oberhalb von $r > 0,7 \text{ nm}$ sehr glatt verlaufen. Der erste Peak bei 0,32 nm hat für den kristallinen Zeolith und das Glas die selbe Position, während sich die Peaks bei größeren Abständen in ihrer Position unterscheiden. Die $T(r)$'s des amorphenisierten LSX und des Glases hingegen sind offensichtlich identisch. Im untersuchten Abstandsbereich wird $T(r)$ hauptsächlich durch die Position und Form des ersten scharfen Beugungspeaks bestimmt. Dieser unterscheidet sich jedoch überraschenderweise für das LSX Glas und den amorphen LSX nicht wesentlich weder in der Höhe, noch in der Breite (siehe Abbildung 4.11 rechts). Demnach ist die Menge an strukturellen Defekten im amorphen LSX nicht ausreichend um signifikante Änderungen in der mittelreichweitigen Ordnung zu bewirken.

Die $T(r)$ Daten der vier vermessenen LSX Proben sind in Abbildung 4.13 zusammen mit der jeweiligen $T(r)$ -Modelfunktion dargestellt. Die Fits wurden für die Abstände zwischen 0,12 nm und 0,26 nm für die $T(r)$, die ohne Dämpfung berechnet wurden, bestimmt. Die Kurven erscheinen in diesem Bereich recht glatt mit Ausnahme des ersten Peaks bei $\sim 0,17 \text{ nm}$ der durch Si-O und Al-O Bindungen verursacht wird.

Der gesamte Bereich zwischen den Al-O-Bindungen und den Si(Al)-Si-Bindungen bei 0,31 nm kann den Na-O- und O-O-Beziehungen zugeordnet werden. Die kürzesten O-O-Abstände treten an den Tetraederkanten von SiO_4 mit 0,265 nm und AlO_4 mit 0,28 nm auf. Die O-O-Kante von möglichen AlO_6 Oktaedern hätte eine Länge von 0,265 nm. Der Wert all dieser Abstände wurde aus der Anzahl der zugehörigen Struktureinheiten berechnet.

Für die Simulation der $T(r)$ Kurve des kristallinen LSX werden noch weitere Bindungslängen benötigt. Das Wasser, das in den Käfigen des LSX eingeschlossen ist, zeigt die typischen O-O- und O-H-Abstände. Dabei formt das Wasser eine tetraedrische Umgebung aus H_2O Molekülen, das heißt jedes O Atom hat vier benachbarte O Atome und an jedem O existieren zwei kurze und zwei lange O-H-Bindungen, was charakteristisch für O-H ... O Wasserstoffbrücken ist. Die angegebenen zugehörigen Koordinationszahlen werden dadurch verringert, dass nur die Hälfte der O Atome zum Wasser gehören, denn die Oberfläche des Alumosilikatgerüsts ist mit dem Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

Die $T(r)$ Kurven, die ohne Dämpfung erhalten wurden (siehe Abbildung 4.13 rechts) zeigen scharfe Peaks unter denen sich auch zwei neue bei 0,21 nm und 0,24 nm befinden, die Na-

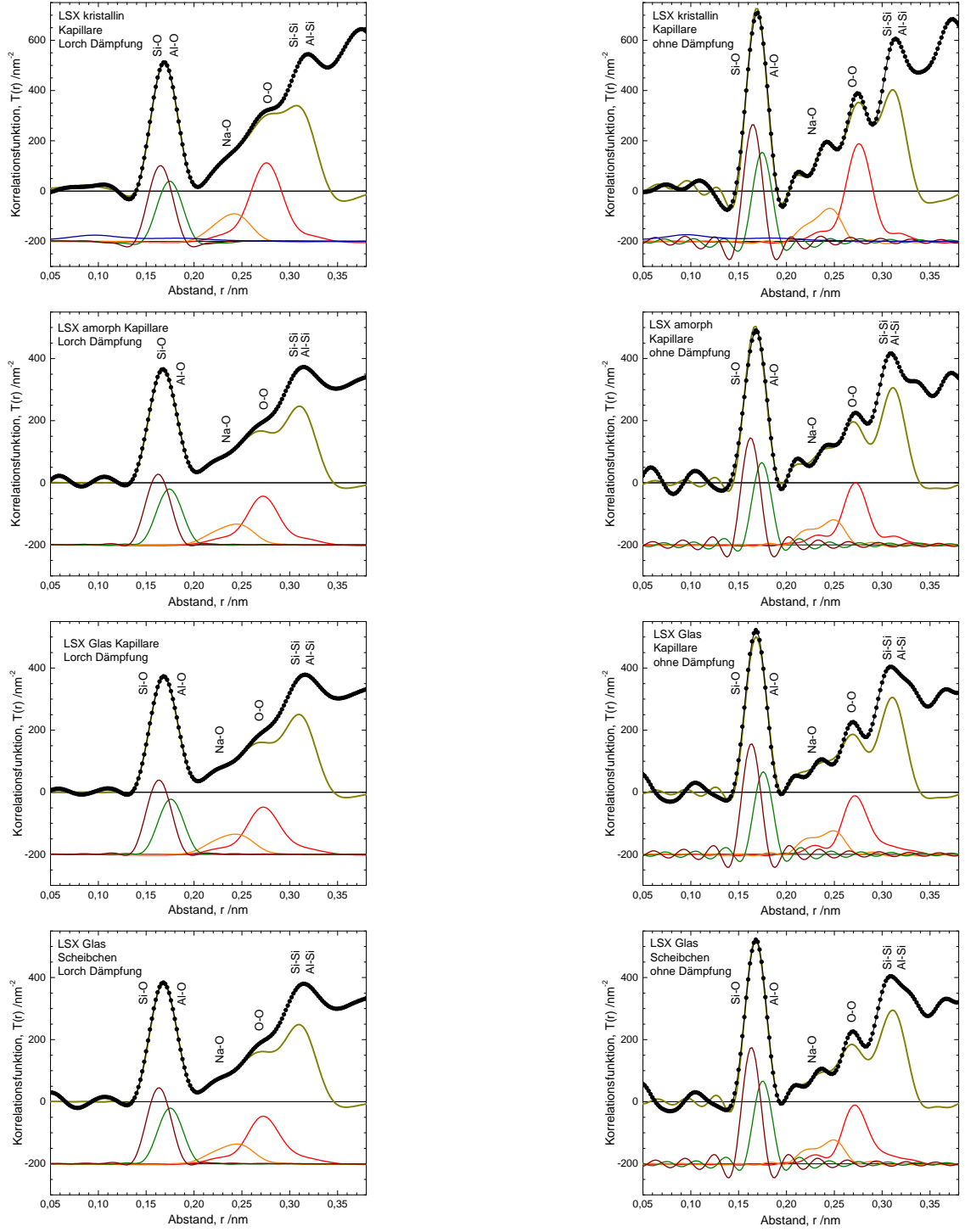


Abbildung 4.13: Korrelationsfunktionen berechnet mit und ohne Dämpfung: Die gepunkteten schwarzen Linien entsprechen den experimentellen und die dicken ockerfarbenen Linien den Modelldaten der vier LSX Proben. Die Fits wurden an den experimentellen $T(r)$ Kurven mit Lorch Dämpfung durchgeführt. Die partiellen Korrelationsfunktionen der Si-O (violett), Al-O (grün), Na-O (orange) und O-O (rot) Paare sind zur besseren Sichtbarkeit nach unten verschoben.

O-Abständen zugeordnet werden können. Es wird später noch ausführlicher erläutert, dass die Satellitenoszillationen der schmalen Si-O- und O-O-Peaks zu den benachbarten Signalen beitragen und damit die direkte Bestimmung der Na-O-Koordinationszahl aus den kleinen Peaks verfälscht.

Die Parameter für die Al-O- und Na-O-Abstände zum ersten Nachbarn wurden durch einen Gauß-Fit der glatten $T(r)$ Funktion bestimmt, welche ohne Dämpfung erhalten wurde. Der Effekt der Dämpfung und Trunkierung (Q_{max}) in der Fouriertransformation der experimentellen $T(r)$ Daten wurde für die $T(r)$ Modelfunktion simuliert durch die in [221, 222] beschriebenen Faltungstechniken. Zum Fit der $T(r)$ Daten wurde der Marquardt Algorithmus [223] benutzt, wobei die Koordinationszahl N_{ij} , der durchschnittliche Abstand r_{ij} und die Halbwertsbreite Δr_{ij} die Parameter der Gauß-Modelfunktion darstellen. Die erhaltenen Parameterwerte sind in Tabelle 4.3 aufgeführt, wobei jede Zeile einer Gauß-Funktion entspricht.

Tabelle 4.3: Parameter der Gauß-Funktion, welche bei den Fits der $T(r)$ Funktionen für die drei gepulverten LSX Proben in Kapillaren und das feste Glasscheibchen benutzt oder erhalten wurden. Die mit einem Sternchen markierten Parameter für den kristallinen LSX wurden bei allen Proben konstant gehalten.

kristalliner LSX	i - j	N_{ij}	r_{ij}	Δr_{ij}	N_{ij} ges.	mittlere Bindungslänge/ Zuordnung
	Si-O	4,00*	0,1649	0,013	4,0	$0,1649 \pm 0,0015$
	Al-O	3,50	0,1736	0,015	$4,25 \pm 0,30$	$0,175 \pm 0,002$
		0,75	0,1802	0,016		
	Na-O	1,80	0,2235*	0,018*	$5,7 \pm 0,5$	$0,239 \pm 0,003$
		3,90	0,2465	0,020*		
	K-O	2,00*	0,2950*	0,025*	4,0	
		2,00*	0,3100*	0,020*		
	O-O	1,58*	0,2680*	0,018*		SiO ₄ -Kanten
		1,26*	0,2810*	0,022*		AlO ₄ -Kanten
		0,36*	0,2530*	0,020*		AlO ₆ -Kanten
		2,00*	0,2820*	0,025*		H ₂ O-Struktur
	Al-Si	4,00*	0,3135*	0,025*	4,0	
	O-H	1,00*	0,0950*	0,015*	2,0	H ₂ O-Struktur
		1,00*	0,1880*	0,030*		
amorpher LSX	i - j	N_{ij}	r_{ij}	Δr_{ij}	N_{ij} ges.	mittlere Bindungslänge/ Zuordnung
	Si-O	4,00	0,1625	0,0145	4,0	$0,1625 \pm 0,0015$

		Al-O	3,60	0,1735	0,015	$4,2 \pm 0,3$	$0,174 \pm 0,002$
			0,60	0,1800	0,017		
		Na-O	1,60	0,2235	0,018	$4,8 \pm 0,5$	$0,241 \pm 0,003$
			3,20	0,2490	0,020		
		K-O	2,00	0,2950	0,025	4,0	
			2,00	0,3100	0,020		
		O-O	3,03	0,2680	0,018		SiO ₄ -Kanten
			2,48	0,2810	0,020		AlO ₄ -Kanten
			0,55	0,2531	0,020		AlO ₆ -Kanten
		Al-Si	4,00	0,3135	0,025	4,0	
LSX	Glas	i - j	N_{ij}	r_{ij}	Δr_{ij}	N_{ij} ges.	mittlere Bindungslänge/ Zuordnung
		Si-O	4,00	0,1633	0,014	4,0	$0,1633 \pm 0,0015$
		Al-O	3,80	0,1755	0,0145	$4,1 \pm 0,3$	$0,176 \pm 0,002$
			0,30	0,1800	0,016		
		Na-O	1,70	0,2240	0,018	$4,7 \pm 0,5$	$0,240 \pm 0,003$
			3,00	0,2490	0,020		
		K-O	2,00	0,2950	0,025	4,0	
			2,00	0,3100	0,020		
		O-O	3,03	0,2670	0,018		SiO ₄ -Kanten
			2,76	0,2825	0,022		AlO ₄ -Kanten
			0,28	0,2531	0,020		AlO ₆ -Kanten
		Al-Si	4,00	0,3135	0,025	4,0	
LSX	Glas	i - j	N_{ij}	r_{ij}	Δr_{ij}	N_{ij} ges.	mittlere Bindungslänge/ Zuordnung
		Si-O	4,00	0,1633	0,0135	4,0	$0,1633 \pm 0,0015$
		Al-O	3,80	0,1750	0,015	$4,10 \pm 0,30$	$0,175 \pm 0,002$
			0,30	0,1780	0,017		
		Na-O	1,50	0,2240	0,018	$4,5 \pm 0,5$	$0,241 \pm 0,003$
			3,00	0,2490	0,020		
		K-O	2,00	0,2950	0,025	4,0	
			2,00	0,3100	0,025		
		O-O	3,03	0,2670	0,018		SiO ₄ -Kanten
			2,76	0,2825	0,022		AlO ₄ -Kanten
			0,28	0,2531	0,020		AlO ₆ -Kanten
		Al-Si	4,00	0,3135	0,025	4,0	

Im Falle der ersten Probe sind einige Parameter mit Sternchen markiert, die in den Fits

für diese und die anderen Proben konstant gehalten wurden. Da sich die Al-O und Na-O Bindungsabstände mit den benachbarten Si-O und O-O Peaks überlappen, ist es notwendig einige Annahmen für die Parameter zu treffen, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Die Länge der Al-O Bindungen kann zwischen 0,170 nm und 0,190 nm variieren. Bekannte AlO_x Strukturen sind die AlO_4 Tetraeder, AlO_5 Pyramiden und AlO_6 Oktaeder, jedoch existieren im ähnlichen LSX20 Kristall [178] nur AlO_4 Tetraeder und es werden auch nur solche für das Glas erwartet. Darüber hinaus wird höchstens ein kleiner Anteil an AlO_6 erwartet, der nicht überinterpretiert werden sollte, falls er in der Größenordnung der Fehlergrenzen der Koordinationszahlen liegt.

Die Al-O-Bindungen von AlO_4 und AlO_6 überlappen mit dem Si-O Peak ($\sim 0,162$ nm) vom SiO_4 . Aufgrund des etwas geringeren Anteils von Al_2O_3 verglichen mit SiO_2 wird der Anteil an AlO_6 die größeren Fehler verursachen. N_{SiO} wurde in den Fits konstant auf 4,0 gehalten, da eine gleichzeitige Bestimmung von N_{SiO} und N_{AlO} nicht möglich ist. Die längeren Al-O-Bindungen überlappen sich nur teilweise mit den Na-O-Peaks. Die Startparameter der Peaks wurden der ähnlichen Kristallstruktur LSX20 [178] entnommen.

Zur Veranschaulichung der Qualität der Fits wurde auch deren Modelfunktion $T(r)$ berechnet und zusammen mit den experimentellen Daten, die ohne Verwendung einer Dämpfungsfunktion während der Fouriertransformation erhalten wurden, in Abbildung 4.13 dargestellt. Dabei ist die Übereinstimmung für den kristallinen LSX hervorragend und recht gut für die anderen Proben. Einzelne getrennte Peaks sind bei 0,21 nm und 0,24 nm zu erkennen, welche Na-O-Bindungen zugeordnet werden können. Die im unteren Teil der Grafiken dargestellten einzelnen $T_{ij}(r)$ Funktionen, illustrieren den Effekt von Trunkierungssoszillationen des Fourierintegrals. Demnach ist ein beträchtlicher Anteil der Peaks bei 0,21 nm und 0,24 nm auch den Trunkierungssoszillationen der Si-O- und O-O-Funktionen zuzuordnen.

Die N_{AlO} Werte sind etwas größer als vier, doch das ist nicht ausreichend um auf eine nennenswerte Menge an AlO_6 zu schließen. Der N_{NaO} Wert für den kristallinen LSX hingegen ist fast sechs und damit merklich größer als für den amorphen LSX und das Glas. Dieser vergrößerte Wert kann auf die kristalline Struktur und die Anwesenheit von Wasser zurück geführt werden.

Bei den ^{29}Si MAS-NMR Messungen an amorphisierten LSX und dem schmelzgegosse-
nen Glas wurden die in Abbildung 4.14 links dargestellten Spektren erhalten. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{29}Si von rund 5 % weisen beide Spektren ein starkes Rauschen auf. Davon abgesehen sind beide Spektren offensichtlich identisch und zeigen ein breites, leicht unsymmetrisches Signal von rund -75 ppm bis -100 ppm mit einem Maximum bei $-85,7$ ppm (amorpher Zeolith) bzw. $-85,9$ ppm (Glas, wobei hier das exakte Maximum aufgrund der Doppelspitze schwierig zu bestimmen ist). Dieser Bereich entspricht vierfach koordiniertem Silizium [224, 225]. Die Lage des Maximums wird durch die vorhandenen Alkalien beeinflusst, wobei Kalium zu einer stärker negativen Verschiebung führt. Die gefundenen Werte stimmen gut mit einer Mischung aus Natrium und Kalium überein [226]. Auf

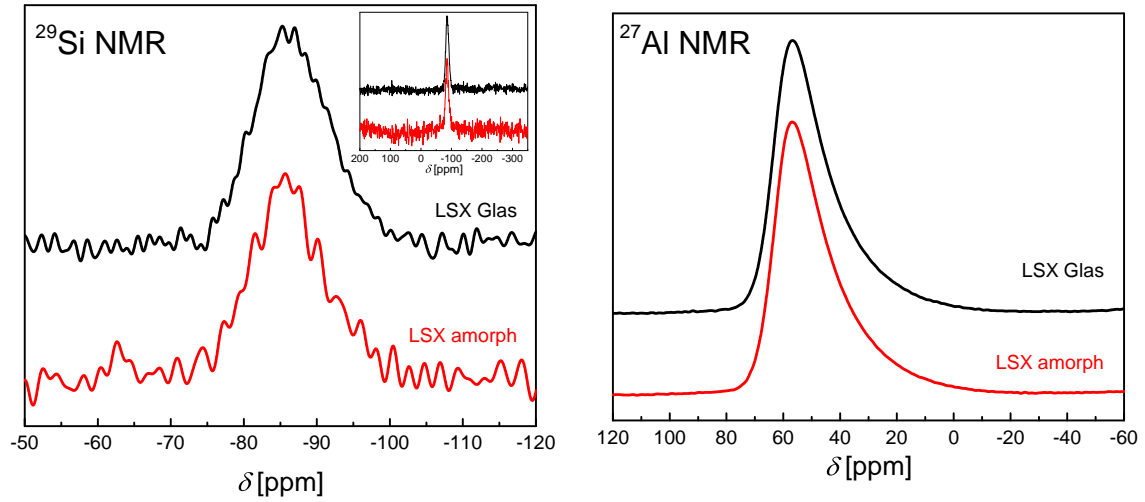


Abbildung 4.14: Links: Darstellung der ^{29}Si MAS-NMR Spektren. Die Einfügung zeigt die Spektren im gesamten Messbereich (MAS = 10 kHz). Rechts: Darstellung der ^{27}Al MAS-NMR Spektren (MAS = 12,5 kHz). Beide Spektren wurden in einem 4 mm Rotor bei einer magnetischen Flussdichte von 9,4 T gemessen.

Grund des ausgeglichenen Verhältnisses zwischen Alkalien, Aluminium und Silizium werden ausschließlich Q^4 Gruppen erwartet. Weniger verknüpfte Q-Gruppen würden bei geringerer chemischer Verschiebung auftreten [215]. Aus kristallinen Alumosilikaten ist bekannt, dass jede Q^4 Silizium Einheit nach Anzahl der verknüpften Aluminiumatome einen separaten Peak liefert, sodass das ^{29}Si Spektrum aus bis zu fünf Peaks für jede $\text{Si}(\text{nAl})$ Einheit mit $n = 0 - 4$ bestehen kann [227, 228]. Dabei verschiebt sich die Peaklage mit abnehmenden Aluminiumgehalt um je -5 nm von -84 nm für $\text{Q}^4(4\text{Al})$ bis hin zu -108 nm für $\text{Q}^4(0\text{Al})$ [226, 229]. In Gläsern und anderen polymeren Verbindungen können diese Signale aufgrund der ungeordneten Umgebung nicht mehr einzeln aufgelöst werden [210, 226, 230]. Dennoch ist eine Entfaltung auf Grundlage der ungefähren Peakpositionen möglich [170], aber schwierig. Mittels der Intensität $I_{\text{Si}(\text{nAl})}$ jedes Peaks im entfalteten ^{29}Si Spektrum kann das Si/Al Verhältnis berechnet werden. Dieses wiederum kann mit dem aus der chemischen Analyse bekannten Verhältnis verglichen und somit die Qualität der Entfaltung beurteilt werden. Die Berechnung des Si/Al Verhältnisses erfolgt nach folgender Gleichung [226, 229]:

$$\text{Si}/\text{Al} = \sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(\text{nAl})} / \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(\text{nAl})}. \quad (4.8)$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme, dass der Anteil an Al-O-Al Bindungen sehr gering ist. Diese gelten in kristallinen Alumosilikaten aufgrund der Löwensteinregel als verboten [163], können jedoch in Gläsern und Geopolymeren mit $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ nachgewiesen werden [170, 226, 231, 232]. Im verwendeten Zeolith und dem daraus geschmolzenen Glas gilt $\text{Si}/\text{Al} = 1,06$, sodass Al-O-Al Bindungen nicht ausgeschlossen werden können, was

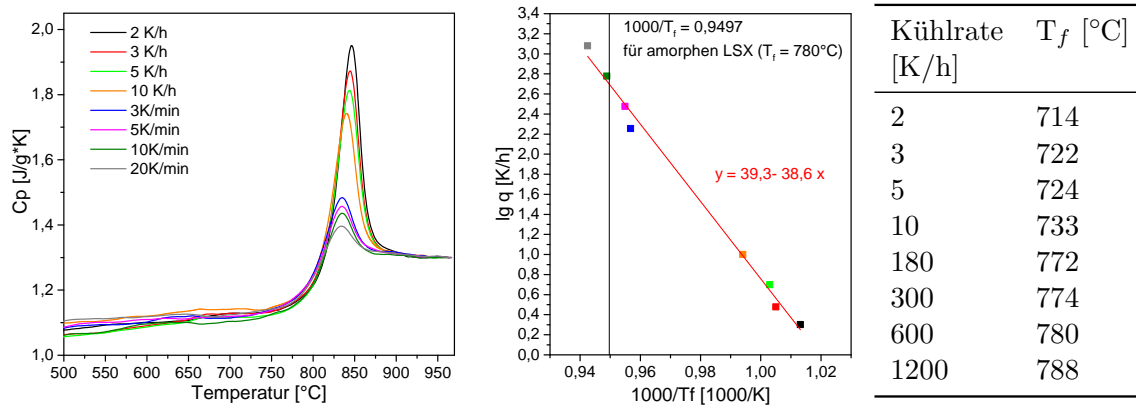


Abbildung 4.15: Links: C_p -Kurven von insgesamt acht unterschiedlich gekühlten Proben, vermessen mit einer Aufheizrate von 20 K/min. Alle Kurven wurden auf den Wert 1,3 J/gK bei 964 °C normiert. Mitte: Auftragung der fiktiven Temperaturen T_f gegen die logarithmische Abkühlrate. Die Daten wurden mit erwähnter Gleichung linear gefittet. Die senkrechte Linie entspricht dem T_f des amorphisierten Zeolithen. Rechts: Tabellarische Listung der gemessenen T_f -Werte.

wiederum die Aussagekraft des berechneten Si/Al Verhältnisses limitiert. Aufgrund dieser Einschränkungen und der schlechten Auflösung der Spektren wurde keine Entfaltung vorgenommen.

Die ebenfalls an LSX Glas und amorphen LSX aufgenommenen ^{27}Al MAS-NMR Spektren sind in Abbildung 4.14 rechts dargestellt. Auch diese beiden Spektren sind praktisch identisch. Sie zeigen ein breites unsymmetrisches Signal von rund 70 nm bis 0 nm mit einem Maximum bei 56,9 nm (amorpher LSX) bzw. 56,7 nm (LSX Glas). Die breite, stark unsymmetrische Form des Spektrums lässt sich auf Quadrupoleffekte aufgrund des Kernspins von Aluminium von $I = 5/2$ zurückführen. Die Position des Signals entspricht vierfach koordiniertem Aluminium ^{4}Al [77, 233, 234]. Für sechsfach koordiniertes Aluminium ^{6}Al wäre ein Signal in der Nähe von 0 ppm zu erwarten [233], auch könnte zwischen beiden bei rund 20 ppm bis 30 ppm noch fünffach koordiniertes Aluminium ^{5}Al auftreten [235]. Die chemische Zusammensetzung lässt kein höher als vierfach koordiniertes Aluminium vermuten und der gleichmäßige Verlauf der Spektren deutet nur auf unwesentliche Anteile von ^{5}Al und ^{6}Al hin [236].

Insgesamt können für den kurzreichweitigen strukturellen Bereich keine signifikanten Unterschiede zwischen amorphisiertem LSX und schmelzgegossenem Glas gefunden werden, sowohl die Si als auch die Al Atome liegen in beiden Proben tetraedrisch gebunden vor.

Die bisher aufgeführten strukturellen Untersuchungen zeigen keinen großen Unterschied zwischen extern amorphisiertem LSX und dem schmelzgegossenen Glas. Für die Untersuchung, ob es sich beim amorphisierten Zeolith um ein besonders langsam gekühltes Glas und damit ein Glas, das dem perfekten Glas besonders nahe kommt handelt, wurden insgesamt

acht Glasproben mit Kühlraten im Bereich von 2 K/h bis 20 K/min gekühlt. Dabei wurden die ersten vier deren Kühlrate in K/min angegeben ist, in der DSC mit 20 K/min auf 1000 °C aufgeheizt, mit der entsprechenden Kühlrate auf 450 °C gekühlt und dann erneut mit 20 K/min auf 1000 °C aufgeheizt, wobei eine Messung angefertigt wurde. Anschließend wurden die Proben für weitere Untersuchungen wieder mit der entsprechenden Kühlrate bis auf Raumtemperatur gekühlt. Beim Erreichen jeder Segmentendtemperatur gab es eine Haltezeit von 10 min. Die anderen vier Proben mit in K/h angegebenen Kühlraten, wurden in einem externen Ofen mit 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 10 min gehalten und anschließend mit der entsprechenden Kühlrate bis auf 600 °C sowie daraufhin mit der Ofenkühlrate auf Raumtemperatur gekühlt. Von diesen Proben wurden anschließend einfache DSC Messungen angefertigt.

In Abbildung 4.15 links sind die Wärmekapazitätsverläufe für alle gezielt gekühlten Proben dargestellt. Erwartungsgemäß weist die am langsamsten gekühlte Probe den größten overshoot auf, da bei dieser Probe die Enthalphiedifferenz zur Flüssigphase am größten ist. Die anderen Proben folgen mit steigender Abkühlgeschwindigkeit. Sehr gut ist auch die Lücke zwischen den beiden mit Y K/h bzw. X K/min gekühlten Gruppen zu erkennen. Die aus diesen Kurven mittels Enthalpieabgleich ermittelten fiktiven Temperaturen T_f liegen im Bereich von 714 °C bis 788 °C (siehe Tabelle in Abbildung 4.15 rechts). Dies ist für die recht große Differenz der Abkühlgeschwindigkeiten ein relativ kleiner T_f -Bereich, was wohl mit der hohen Viskosität dieser Glaszusammensetzung (zum Vergleich NAS50:51 in [237]) zu begründen ist. Der Reziprokwert von T_f wurden im mittleren Teil von Abbildung 4.15 über der logarithmische Abkühlgeschwindigkeit aufgetragen. Dabei ergibt sich ein linearer Trend, der mit $y = 39,3 - 38,6x$ gefittet wurde.

Die fiktive Temperatur des amorphisierten LSX beträgt $T_f = 780$ °C und entspricht damit in etwa der des mit 10 K/min gekühlten Glases. Demzufolge entspricht der amorphe LSX in seinem Entropie- und Enthalpiegehalt nicht einem unendlich langsam abgekühlten Glas.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten auf die Struktur des Glases zu verdeutlichen wurden Raman- und IR-Reflektionsmessungen an den Gläsern vorgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.16 dargestellt. In beiden Fällen verlaufen alle Spektren nahezu identisch. Die größten Abweichungen sind in der Schulter der Ramanspektren bei $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. In diesem Bereich scheint es eine Aufspaltung zwischen den Gruppe der mit Y K/h bzw. X K/min gekühlten Proben zu geben. Der auffälligste Unterschied zwischen beiden Messmethoden ist die Substruktur der Bande bei rund 500 cm^{-1} , welche durch die unterschiedlichen Ringsysteme beeinflusst wird. Während in der Ramanspektroskopie wenigstens vier darunter liegende Banden zu erkennen sind, weist die erwähnte Bande im IR-Spektrum eine äußerst symmetrische Form auf. Offensichtlich sind die strukturellen Unterschiede, die zu einem T_f -Unterschied von insgesamt 74 K führen, nicht groß genug, um durch IR-Spektroskopie im gewählten Messbereich detektiert zu werden. In den Ramanspektren scheinen sich Unterschiede in der Schulter bei $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ abzuzeichnen. Geissber-

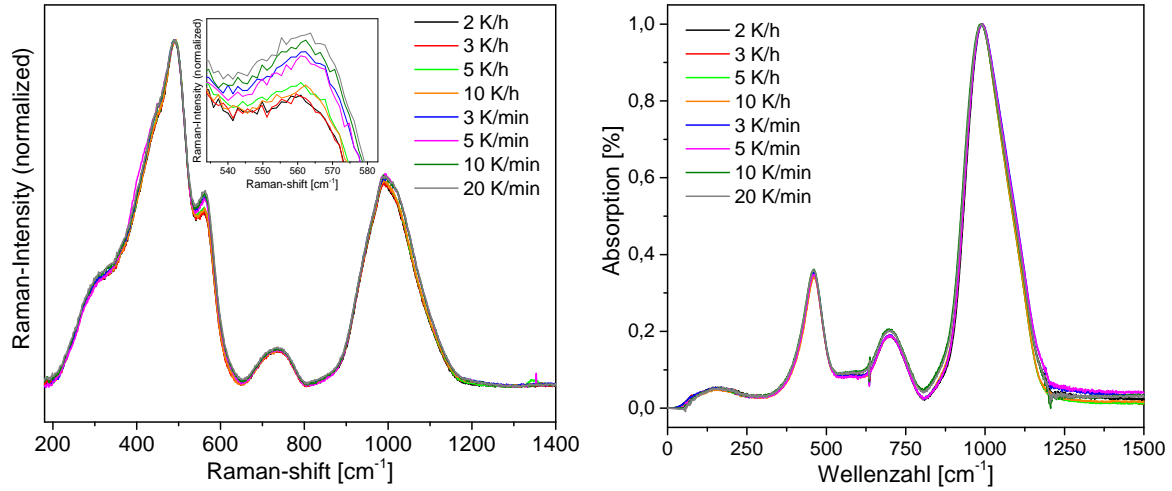


Abbildung 4.16: Schwingungsspektroskopiespektren der unterschiedlich schnell gekühlten Glasproben. Links: Ramanspektren, die Einfügung zeigt eine Vergrößerung der Schulter bei $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$. Rechts: IR-Reflektion mit anschließender Kramers-Kronig-Transformation.

ger [238] berichtet für die vier Hauptbanden des Ramanspektrums von reinem SiO_2 -Glas von einer Frequenzverschiebung von $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ bei einer T_f -Differenz von 500 K, während die beiden Defektbanden D1 und D2 kaum ihre Lage, aber umso stärker ihre Intensität mit T_f verändern. Bei D2 handelt es sich um eine relativ scharfe Bande bei $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, die planaren Dreieringen, im ungeordneten Glasnetzwerk zugeordnet wird [211]. Ein Zusammenhang zwischen der Peakfläche von D2 und T_f wurde bereits 1980 von Mikkelsen und Galeener ebenfalls für reines SiO_2 -Glas nachgewiesen [239]. Auch für fluordotiertes SiO_2 -Glas ist die Abhängigkeit der Intensität der D2 Bande von T_f bekannt [240, 241], wobei hier bereits bei T_f -Unterschieden von 50 K Intensitätsunterschiede in D2 detektiert wurden. Auch in Aluminosilikatgläsern entspricht die relativ scharfe Bande bei $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ bis 540 cm^{-1} Dreieringen [242, 243]. Ihre Lage ist vom Si/Al-Verhältnis abhängig [200]. Demzufolge ist der beobachtete Intensitätsunterschied in der Schulter bei $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ (die Lage passt gut zu Si/Al = 1) durchaus ein Hinweis auf unterschiedliche T_f , aber die durch die verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten erreichten Differenzen sind vergleichsweise gering, sodass auch die Unterschiede in den Ramanspektren nur schwierig zu detektieren sind.

Demzufolge ist für den Vergleich von amorphisiertem Zeolith mit dem schmelzgegossenen Glas die genaue „Abkühlgeschwindigkeit“ des Zeolithen nicht ausschlaggebend.

4.4 Zusammenfassung

Mittels *ex-situ* durchgeführten XRD- und Ramanuntersuchungen an jeweils für 2 h temperaturbehandelten Proben im Bereich von 750 °C bis 880 °C konnte gezeigt werden, dass nach 2 h bei 790 °C eine vollständige Amorphisierung des Zeolithen LSX eingetreten ist. Bis 770 °C scheint die Faujasitstruktur unverändert und bei 780 °C sind erste Umwandlungsprozesse erkennbar. Bereits ab 800 °C kristallisiert aus der amorphen Phase Carnegieit, der sich bei Temperaturen ab 850 °C in Nephelin umwandelt. Somit kann die amorphe Phase nur in einem engen Temperaturbereich stabilisiert werden. Das während des Aufheizens zuerst die Hochtemperaturphase Carnegieit und anschließend Nephelin kristallisieren, ist mit der höheren Symmetrie des kubischen Carnegieits, die auch der Symmetrie des Faujasits entspricht, im Vergleich zum hexagonalen Nephelin zu begründen.

Mittels der *in-situ* durchgeführten DSC- und Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen konnten für die Amorphisierung und die Rekristallisation Aktivierungsenergien bestimmt werden. Die DSC-Messungen zeigen für das schmelzgegossene Glas und den extern amorphisierten Zeolith den Glasübergang im selben Temperaturbereich (~ 820 °C). Das Rekristallisationsverhalten wiederum unterscheidet sich in der Art, dass im amorphen Zeolith getrennte Signale für die Kristallisation von Carnegieit und Nephelin auftreten, während diese im schmelzgegossenen Glas stark überlagern. Dieses Verhalten ist unerwartet, da die festen Phasen bei allen durchgeführten Methoden keine nennenswerten strukturellen Unterschiede aufweisen (siehe unten) und auch die T_g in beiden C_p Verläufen bei der selben Temperatur auftritt. Der Unterschied bei der Rekristallisation aus der Schmelze könnte ein Hinweis darauf sein, dass nicht detektierte strukturelle Unterschiede zwischen dem amorphisierten Zeolith und dem Glas über die Transformationstemperatur hinweg durch den flachen Temperatur-Viskositätsverlauf konserviert werden und dann zu unterschiedlichem Kristallisationsverhalten führen. Die *in-situ*-Hochtemperatur-XRD-Messungen wurden isotherm und dynamisch vorgenommen und die jeweiligen Auswertungen wurden für einzelne Reflexe durchgeführt, sodass sich Aktivierungsenergien für einzelne Netzebenen ergaben. Zusammen mit der Auswertung der DSC-Messungen mit unterschiedlichen Aufheizraten konnten so Aktivierungsenergien für den Kollapsprozess von $\sim 380 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis $\sim 490 \text{ kJ mol}^{-1}$ (XRD) bzw. $\sim 550 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten werden.

Bei allen vergleichenden Untersuchungen zwischen dem amorphen Zeolith und dem schmelzgegossenen Glas wurde der extern amorphisierte, röntgenamorphe LSX verwendet. Zwischen diesem und dem Glas konnten mittels ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR-Festkörperspektroskopie und WAXS-Messungen kein struktureller Unterschied in der kurzreichweitigen Ordnung gefunden werden. Beide Netzwerkbildner liegen tetraedrisch koordiniert vor. Die Ramanspektroskopie als Methode zur Untersuchung der kurz- und mittelreichweitigen Ordnung lässt einen geringen Unterschied im Verknüpfungswinkel der Tetraeder erkennen. Dieser spricht für eine offenere bzw. weniger dichte Struktur im amorphisierten LSX im Vergleich zum Glas. Für die LDA-Phase werden größere Unterschiede zum schmelzgegossenen Glas erwar-

tet. Es handelt sich also offensichtlich bei der röntgenamorphen Zeolithphase bereits um die HDA-Phase. Diese These wird ebenfalls durch den im Vergleich mit unterschiedlich schnell gekühlten Glasproben hohen T_f des amorphen Zeolithen unterstützt. Dieser entspricht einem mit 10 K/min gekühlten Glas. Nur für die LDA-Phase wäre eine sehr geringe fiktive Temperatur, die einem sehr langsam gekühlten Glas und damit einer sehr geordneten Struktur entspricht, zu erwarten [33, 35].

Die LDA-Phase konnte mit keiner der durchgeführten Messungen nachgewiesen werden. Entweder erfolgt die Umwandlung in die HDA-Phase so unmittelbar, dass die LDA-Phase mit den verwendeten Methoden nicht separat nachgewiesen werden kann oder es handelt sich bei dieser Übergangsphase nicht um eine röntgenamorphe Struktur.

Um einen stärkeren Einblick in die unmittelbar während der Amorphisierung stattfindenden Prozesse zu erhalten und die mögliche Zweistufigkeit des Kollapsprozesses nachzuweisen wurden Molekulardynamik Simulationen am Modellsystem des SiO_2 Faujasiten vorgenommen, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

5 Nachweis eines mehrstufigen Kollapsprozesses durch MD-Simulationen am SiO₂-Faujasit

Da durch die experimentellen Untersuchungen bisher die vermutete Zweistufigkeit des Kollapsprozesses nicht nachweisbar war, wurden des weiteren MD-Simulationen am Modellsystem des SiO₂-Faujasits vorgenommen. Für den Temperaturbereich von 800 K bis 1200 K wurden in Abständen von 100 K isotherme Experimente durchgeführt, bei denen das Volumen der Simulationszelle schrittweise bis zum Erreichen der Dichte von SiO₂-Glas verringert wurde (Details dazu siehe Abschnitt 3.9 und Abbildung 3.2).

Für alle simulierten Volumenschritte wurden die durchschnittlichen Werte der Gesamtenergie und des internen Druckes berechnet. Die Entwicklung dieser Werte ist in Abbildung 5.1 dargestellt und durch Einfügung von Strukturen aus der Simulation bei $T = 1200$ K veranschaulicht. Abbildung 5.2 links zeigt die Si-O-Paarverteilungsfunktionen einiger Volumenschritte der Simulation bei $T = 800$ K. Da sich die Dichte der simulierten Zelle mit jedem Volumenschritt ändert, wurden alle Paarverteilungsfunktionen mit der Anzahl der Atome und dem entsprechenden Zellvolumen normiert. Das erste Maximum entspricht den direkt gebundenen Si-O-Atomen. Die Halbwertsbreite dieses Peaks ist auf der rechten Seite von Abbildung 5.2 zu sehen. In diesem Diagramm wird die Höhenverschiebung von der Temperaturabhängigkeit der Bindungslänge verursacht. Der untere Teil von Abbildung 5.2 zeigt je einen Vierer- und einen Sechsering aus VOL0 und VOL10 mit den entsprechend gekennzeichneten Si-O-Abständen.

Im Folgenden wird der Energie- und Temperaturverlauf (Abbildung 5.1) im Zusammenhang mit der Si-O-Bindungslänge (Abbildung 5.2) erläutert ohne das jedes Mal auf die entsprechenden Grafiken verwiesen wird.

Über alle untersuchten Temperaturen hinweg bleibt die Gesamtenergie bis VOL2 annähernd konstant und steigt danach stark an, während der Druck bis VOL2 oder VOL3 auf ein Maximum anwächst und bei weiterer Volumenreduktion wieder abfällt. Dieses Verhalten kann mit einer Komprimierung der Strukturen ohne strukturelle Veränderungen erklärt werden. Diese Aussage unterstützend verkürzen sich im entsprechenden Bereich die Si-O-Bindungen (Verschiebung des ersten Maxima der Paarverteilungsfunktionen) und die Verteilung der Si-O-Abständen wird schmaler. Von VOL2 an steigt die Gesamtenergie mit fortschreitender Volumenreduktion bis zum Erreichen eines Plateaus bei VOL4 oder VOL5 an, während der

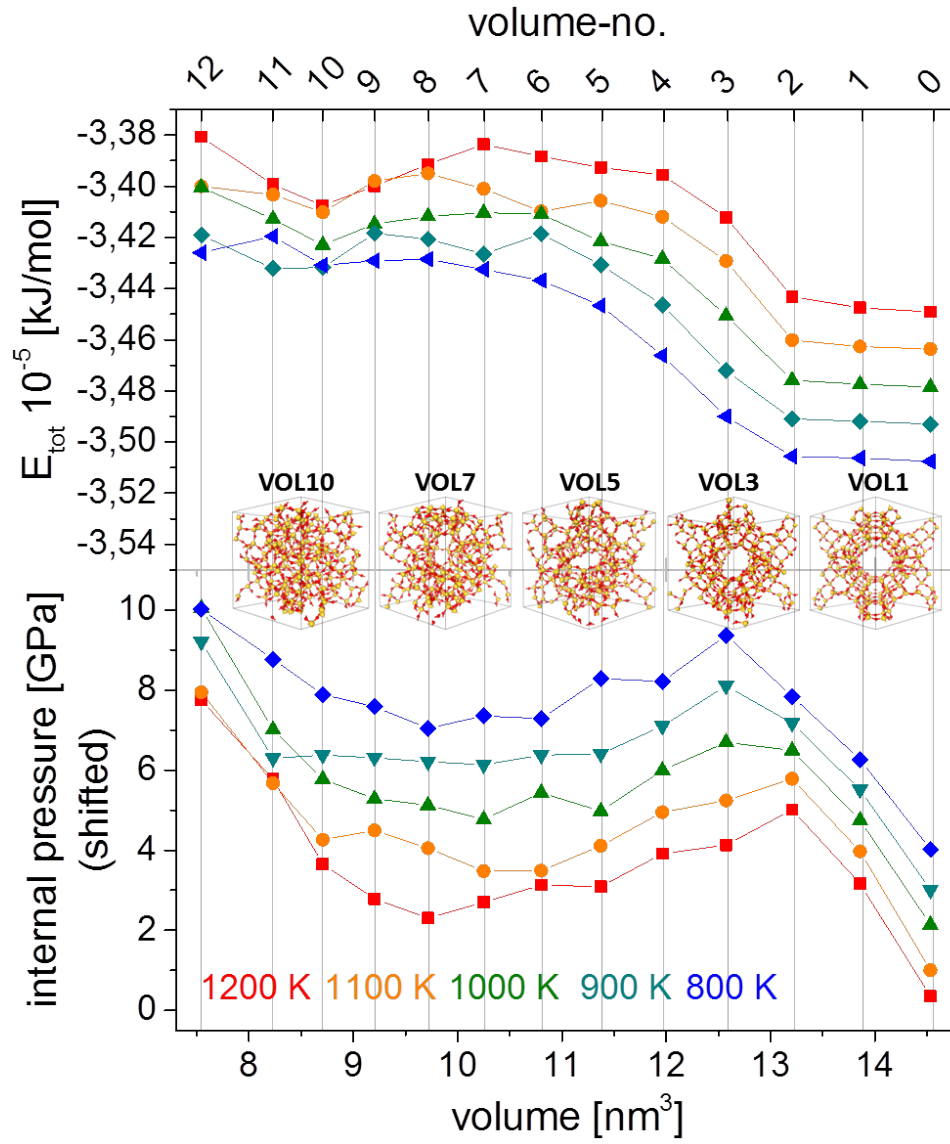


Abbildung 5.1: Verläufe der Gesamtenergie (oben) und des internen Druckes (unten) über alle Volumenschritte und für alle Temperaturen. Die Strukturen in der Mitte entstammen der Simulation bei $T = 1200 \text{ K}$

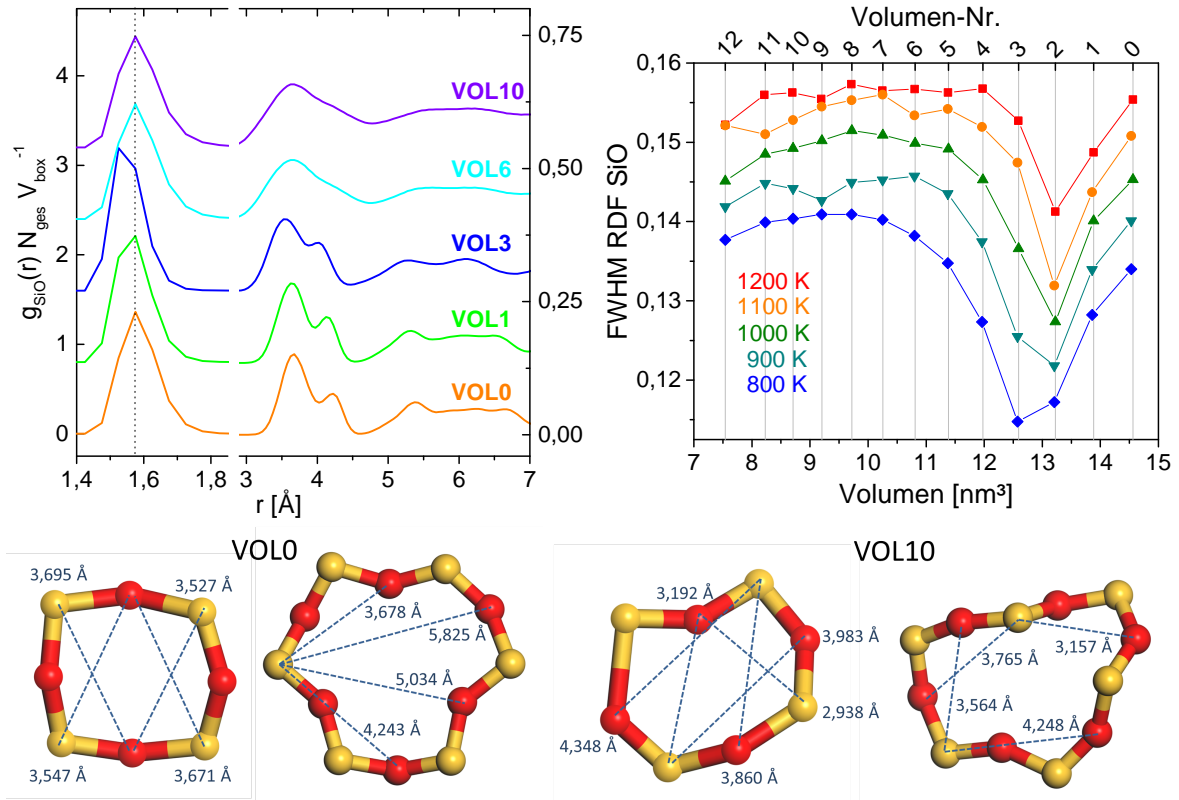


Abbildung 5.2: Links oben: Paarverteilungsfunktionen $g_{SiO}(r)$ normiert auf die Anzahl der Atome und das Zellvolumen. Der Bereich von 3 Å bis 7 Å ist auf die rechte Achse skaliert. Die entsprechenden Simulationen wurden bei $T = 800$ K durchgeführt. Rechts oben: Halbwertsbreite des ersten Maximum der Paarverteilungsfunktion für alle Volumenschritte und alle simulierten Temperaturen. Unten: jeweils ein Vierer- und ein Sechsering mit entsprechend gekennzeichneten Si-O Abständen aus der Simulation VOL0 (links) und VOL10 (rechts).

interne Druck wieder nachlässt. Offensichtlich kann das kristalline Netzwerk dem äußeren Druck verursacht durch die Volumenreduktion nicht mehr standhalten und verformt sich. Das System kollabiert. Ausgeprägte strukturelle Änderungen können von VOL3 bis VOL7 beobachtet werden (siehe Abbildung 5.1 Mitte), wobei der Faujasitkäfig in der Mitte der Einheitszelle die offensichtlichsten Veränderungen erfährt. Die Si-O-Bindungslänge erreicht bei VOL6 wieder ihren Startwert, wobei das ersten Maximums der Paarverteilungsfunktion etwas gedrungener erscheint und eine größere Halbwertsbreite aufweist.

Der Bereich von 3 Å bis 6 Å repräsentiert die Abstände zwischen Silizium und dem übernächsten bzw. dem darauf folgenden Sauerstoffatom. Die Abstände 3,7 Å bzw. 4,2 Å entsprechen den Abständen in Vierer- und Sechseringen (siehe Abbildung 5.2 unten und [244]). Für den kristallinen Zeolith und das Anfangsstadium des Kollaps ist das Maximum bei 3,7 Å stärker ausgeprägt, da dieser Abstand sowohl in den Vierer- als auch den Sechseringen vorliegen kann und darüber hinaus eine größere Anzahl an Viererringen vorliegt. Dies ist sowohl aus der Struktur, als auch aus den experimentellen Ramanuntersuchungen ersichtlich. Mit Verringerung der Zellgröße verschieben sich die beiden Maxima zu kleineren Abständen und der Intensitätsunterschied zwischen beiden schrumpft. Ab VOL6 ist nur noch ein breites Signal mit einem Maximum bei 3,6 Å zu erkennen. Diese Bindungslänge kann sowohl in deformierten Vierer- als auch in Sechseringen, aber auch in weiteren Ringgrößen auftreten, siehe Abbildung 5.2 unten. Die Ringe in dieser Abbildung wurden willkürlich gewählt und verdeutlichen insbesondere für VOL10 die Vielfältigkeit der Bindungslängen in deformierten Systemen. Sowohl die in Abbildung 5.2 dargestellten Paarverteilungsfunktionen als auch die Ringe entsprechen dem Systems bei $T = 800$ K.

Im Vergleich mit der Literatur tritt in diesem Bereich in experimentellen Daten für reines SiO₂-Glas ebenfalls ein breites Signal mit einem Maximum bei rund 4,2 Å und einer mehr (XRD) oder weniger (Neutronenstreuung) stark ausgeprägten Schulter bei 3,7 Å auf [245, 246]. Mittels RMC- oder MD-Simulationen können je nach verwendetem Potential beide Fälle gut angefitet werden [245, 247–249]. Grundsätzlich ist der Abstand zwischen Siliziumatomen und dem übernächsten Sauerstoffatom von sechs verschiedenen Parametern abhängig: 3 Si-O-Bindungslängen, zwei Bindungswinkeln und einem Torsionswinkel. Die Bindungslängen und der O-Si-O-Bindungswinkel im SiO₄ Tetraeder variieren nur sehr geringfügig, sodass als Haupteinflussgrößen der Si-O-Si-Bindungswinkel, sowie der Torsionswinkel verbleiben [248]. Diese beiden Winkel sind im kristallinen System relativ stark von der Struktur determiniert, während im amorphen System in dieser Hinsicht große Flexibilität besteht, was sich auch in der Breite der Signale widerspiegelt. Peral und Iniguez [5] berichten von einer starken Änderung des Si-O-Si-Winkels bei der Simulation der Druckamorphisierung am LTA Zeolithen, während sich die Bindungslängen und der O-Si-O-Winkel kaum ändern. Dies gilt auch für andere Zeolithsysteme [36]. Insgesamt kann aufgrund des Verlustes der Feinstruktur und der Form des Signals bei rund 4 Å geschlussfolgert werden, dass ab VOL6 der Umwandlungsprozess zur ungeordneten Phase abgeschlossen ist.

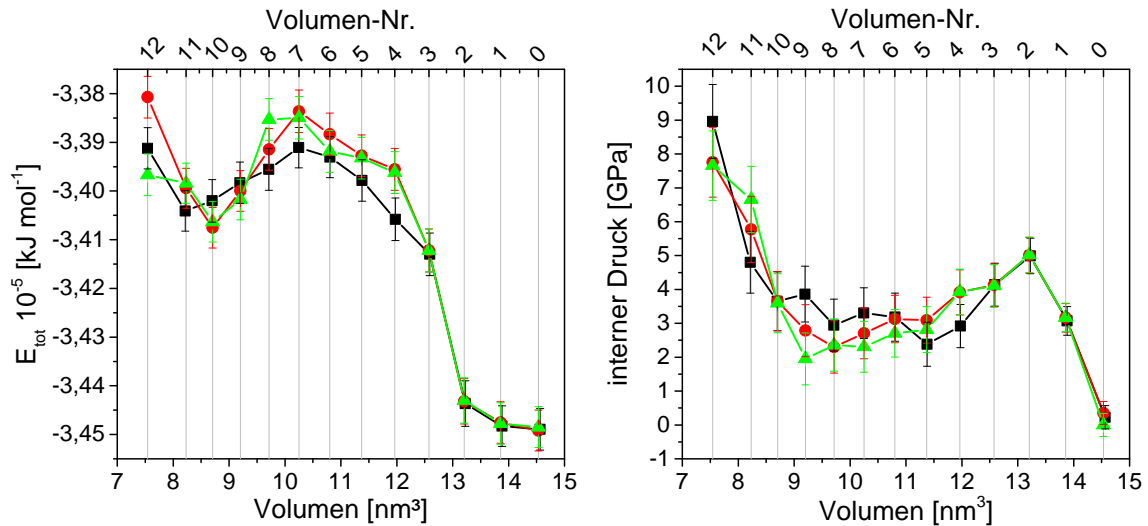


Abbildung 5.3: Entwicklung der Gesamtenergie (links) und des internen Drucks (rechts) von drei Simulationen, die bei $T = 1200$ K durchgeführt wurden.

Von VOL6 bis VOL10 bleiben sowohl die Gesamtenergie als auch der Druck des Systems nahezu konstant. Das Netzwerk kann den ansteigenden externen Druck durch die Volumenreduktion offensichtlich weiterhin durch Käfigdeformationen kompensieren. Mit Erreichen der Glasdichte in VOL10 ist die Struktur nicht vollständig homogenisiert, sondern es sind noch Reste des Faujasitkäfigs auffindbar. In VOL10 ist der Energieunterschied zwischen den einzelnen Temperaturen mit $15,3 \text{ kJ/mol je SiO}_2$ Einheit nur halb so groß, wie zu Beginn der Simulationen ($30,4 \text{ kJ/mol je SiO}_2$ Einheit).

Die letzten beiden Volumenschritte stellen die Simulation eines komprimierten Glases dar. Der interne Druck steigt für alle Temperaturen in VOL11 und VOL12 an, was verdeutlicht, dass die Umwandlung von Zeolith zu Glas abgeschlossen ist.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden alle Simulationen mindestens zweimal durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf von internem Druck und Gesamtenergie von drei Simulationsläufen bei $T = 1200$ K. Während der Kompressionsphase bis VOL3 unterscheiden sich die einzelnen Durchläufe nicht. In der anschließenden Phase des Kollaps unterscheiden sich die Druck- und Energieentwicklungen etwas. Es ist nicht zu erwarten, dass der Kollaps bei jeder Simulation auf exakt dieselbe Weise abläuft, dennoch ist der Gesamtverlauf derselbe. Die größte Energiedifferenz tritt in VOL4 mit rund $5 \text{ kJ/mol je SiO}_2$ Einheit auf.

Die gesamte Simulation beginnend bei der Zeolithstruktur bis hin zum Glas lässt sich in drei Bereiche einteilen. Zuerst wird der Zeolith bei konstanter Energie und ansteigendem Druck komprimiert, was durch Bindungsverkürzungen sichtbar wird. In dieser Phase können keine strukturellen Änderungen beobachtet werden. In der zweiten Phase kollabiert das System nach Durchlaufen eines Maximaldrucks in Form von Ring- und Käfigdeformationen. Der innere Druck wird abgebaut, während die Gesamtenergie ansteigt und die Si-O-Bindungen

wieder länger werden. In der dritten Phase ab VOL6 unterscheidet sich die Si-O-Paarverteilungsfunktion nicht mehr von der des Glases, außerdem sind im Verlauf von Gesamtenergie und internem Druck keine signifikanten Änderungen mehr festzustellen. Allerdings treten strukturelle Umwandlungen auf. Es scheint ab VOL6 der energetische Endzustand erreicht zu sein, welcher mit der HDA-Phase gleichzusetzen ist. Diese Ergebnisse stimmen soweit gut mit den Simulationen von Peral und Iniguez [5] überein. Die von ihnen durchgeführten Drucksimulationen am **LTA** Zeolithen führen bei etwa 5,2 GPa und 1080 Å³ zur Quarzglasdichte von 2,2 g/cm³. Bis dahin ist ihre Druck-Volumen-Kurve vergleichbar mit den hier vorgestellten Ergebnissen und wird von Peral und Iniguez ebenfalls in drei Bereiche eingeteilt. Erwähnt werden muss, dass das Absinken des internen Druckes nach dem Maximaldruck (Kollapsphase) in den hier vorgestellten Simulationen im Vergleich zu den reinen externen Drucksimulationen [5] nur durch das schrittweise Festhalten des Volumens erreicht werden konnte. Experimentell ist dieser instabile Bereich durch Untersuchungen mit extern kontrolliertem Druck nicht zugänglich. Auf die ebenfalls von Peral und Iniguez [5] durchgeführten Reversibilitätsuntersuchungen wird weiter unten noch eingegangen.

Bei welcher der zwei ersten Phasen es sich um die LDA-Phase handeln könnte, kann nicht bestimmt werden. Möglich wäre sowohl, dass die Komprimierungsphase der LDA entspricht (die dann nicht amorph wäre) und die Phase des Kollaps als Übergang zwischen LDA und HDA anzusehen ist, als auch, dass die Phase der Komprimierung eine extra Phase zu Beginn des Prozesses darstellt und die Kollapsphase der LDA entspricht (die dann zumindest teilamorph wäre bzw. parallel zur kristallinen Phase vorliegt [36]).

Die Grenzen zwischen den drei Phasen verschieben sich mit steigender Temperatur zu höheren Volumen (kleineren Volumenummern). Der Druckanstieg zu Beginn der Simulation verläuft für $T = 1200$ K steiler als für $T = 800$ K. Der Maximaldruck und die schmalste Verteilung von Si-O-Bindungslängen ist für $T = 1200$ K in VOL2 und für $T = 800$ K in VOL3 erreicht. Dieses Verhalten kann sehr einfach mit der Temperaturabhängigkeit der thermischen Expansion beschrieben werden. Der Energieunterschied zwischen den unterschiedlichen Temperaturen liegt in der kinetischen Energie begründet.

Um einen noch genaueren Einblick in die strukturellen Umwandlungen während des Kollapsprozesses zu erhalten wurden auch die Diffraktogramme für die Simulation bei $T = 800$ K berechnet (siehe Abbildung 5.4). Dabei ist aufgrund der periodischen Randbedingung der Simulation keine Ausbildung eines amorphen Signals zu erwarten. Alle Diffraktogramme wurden auf den {111}-Reflex bei $6^\circ 2\theta$ (VOL0) normiert. Im Verlauf des Kollapsprozesses verschieben sich alle Reflexe aufgrund der Volumenverringerung kontinuierlich zu größeren Winkeln. Bis einschließlich VOL3 sind darüber hinaus keine Veränderungen in den Diffraktogrammen zu erkennen. Ab VOL4 erscheinen erste Anzeichen, für neue Reflexe, die dann ab VOL6 stärker ausgeprägt auftreten. Außerdem verschwinden mit weiterer Volumenreduktion die Reflexe {311} und {331}. Die neuen Reflexe im Bereich unterhalb von $6^\circ 2\theta$ entsprechen sehr großen Netzebenenabständen von 16 Å bis 12 Å, die vermutlich hauptsächlich zwischen

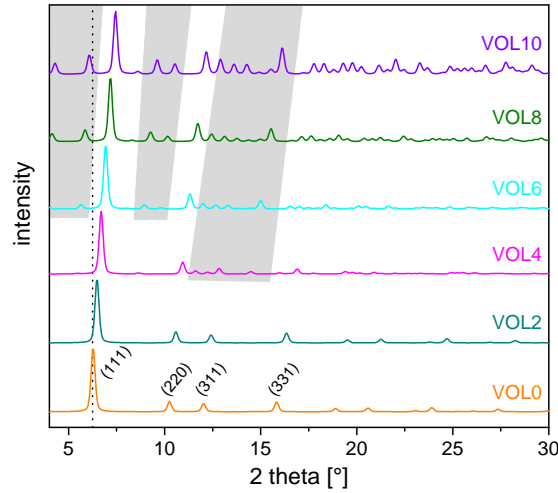


Abbildung 5.4: Aus der Simulation berechnete Diffraktogramme für verschiedene Volumenschritte bei $T = 800\text{ K}$. Alle Diffraktogramme wurden auf ihren intensivsten Reflex normiert, grau hinterlegt sind Bereiche in denen neue Reflexe auftreten.

den einzelnen Simulationszellen aufgrund der periodischen Randbedingungen auftreten. Die neuen Reflexen bei größeren Winkeln und demnach kleineren Netzebenenabständen entsprechen neuen periodischen Strukturen innerhalb einer Simulationszelle, aber auch über ihre Grenzen hinweg. Demnach scheinen ab VOL4 Deformationen aufzutreten, die zur Ausbildung solcher Strukturen führen. Das vermeintliche Anwachsen der Intensität dieser neuen Reflexe muss aufgrund der Normierung auf den $\{111\}$ Reflex als relativ betrachtet werden. Dessen Intensität nimmt mit der Deformation des Faujasitkäfiges enorm ab.

Um weitere Hinweise über den generellen Ablauf der Simulation zu erhalten, wurden verschiedene Strukturelemente des Faujasites jeweils einzeln über den Verlauf der Simulation untersucht. Abbildung 5.5 zeigt die Entwicklungen eines einfachen Sechserings (links), drei-

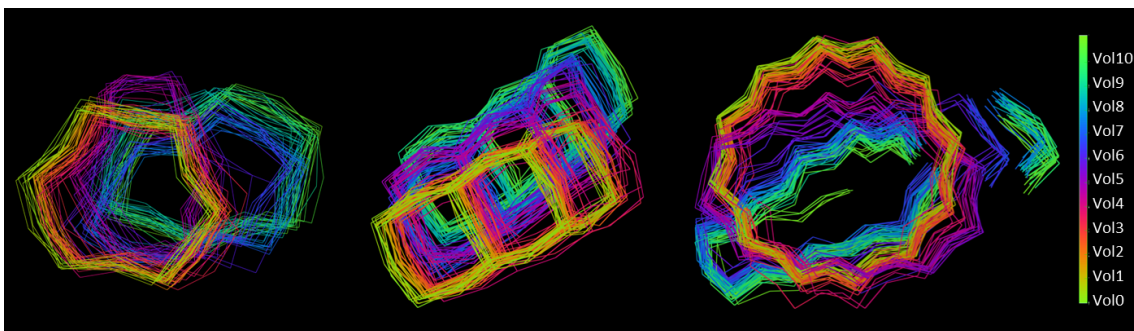


Abbildung 5.5: Deformation von drei verschiedenen Ringstrukturen während der Simulation bei $T = 800\text{ K}$: ein einfacher Sechsering (links), drei kantenverknüpfte Viererringe (mitte) und ein Zwölfering. Die gesamte Simulation ist in 111 Einzelbilder aufgeteilt, die bei Gelb starten und in Grün enden.

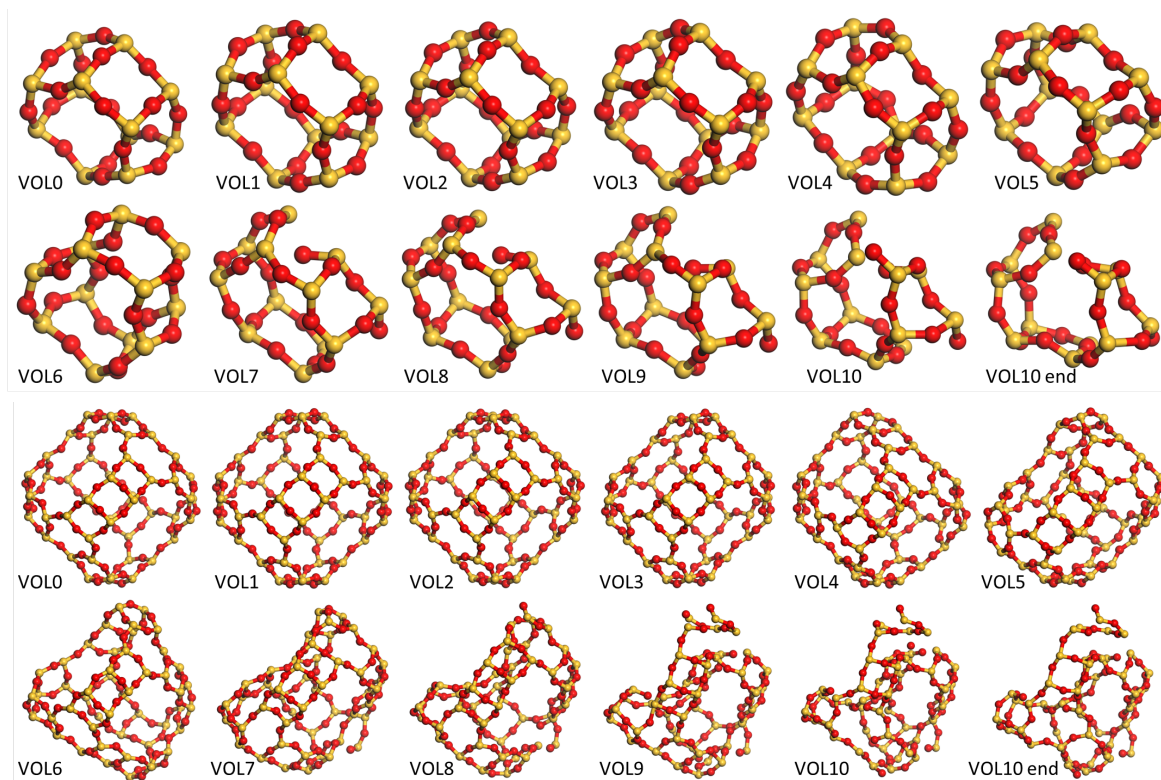


Abbildung 5.6: Entwicklung des Doppel-Secherrings (oben) und des großen Faujasitkäfigs (unten) während der Simulation bei $T = 800$ K.

er kantenverknüpfter Viererringe (Mitte) und eines Zwölferrings (rechts) über die gesamte Simulation bei $T = 800$ K. Der Secherring verformt sich in verschiedenen Weisen und endet in einer gestreckten Form, bleibt aber intakt. Erstaunlich stabil die sind drei kombinierten Viererringe. Die beiden äußeren sind Teil von Doppel-Secherringstrukturen, während der mittlere Viererring zu einem Sodalitkäfig gehört. Die langen Seiten dieser Struktur gehören jeweils zu einem Zwölferring. Während der Simulation bewegt sich die Struktur, aber ändert nicht einmal ihre Winkel bemerkenswert. Im Gegensatz dazu verformt sich der Zwölferring, als Teil des für den Faujasit typischen Käfigs, mehr und mehr in eine längliche Form, bevor etwa in VOL6 bis VOL7 ein kleiner Teil abreißt.

Die Entwicklung des Doppel-Secherrings und des Faujasitkäfiges während der Simulation bei $T = 800$ K ist in Abbildung 5.6 dargestellt, wobei für jeden Volumenschritt jeweils die Startstruktur abgebildet ist. Bis VOL3 sind nur sehr geringe strukturelle Veränderungen zu beobachten. Dies entspricht der Phase der Kompression. Vor allem im Faujasitkäfig treten in der Übergangsphase nach der Kompression von VOL3 bis VOL5 stärkere Verformungen auf, wobei keine Bindungen gebrochen werden. Der erste Bindungsbruch sowohl im Faujasitkäfig als auch im Doppel-Secherring tritt während der Simulation von VOL6 auf. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Übergang zur Endphase während VOL6. Bei der weiteren Volumenreduktion der Zelle brechen mehr und mehr Bindungen.

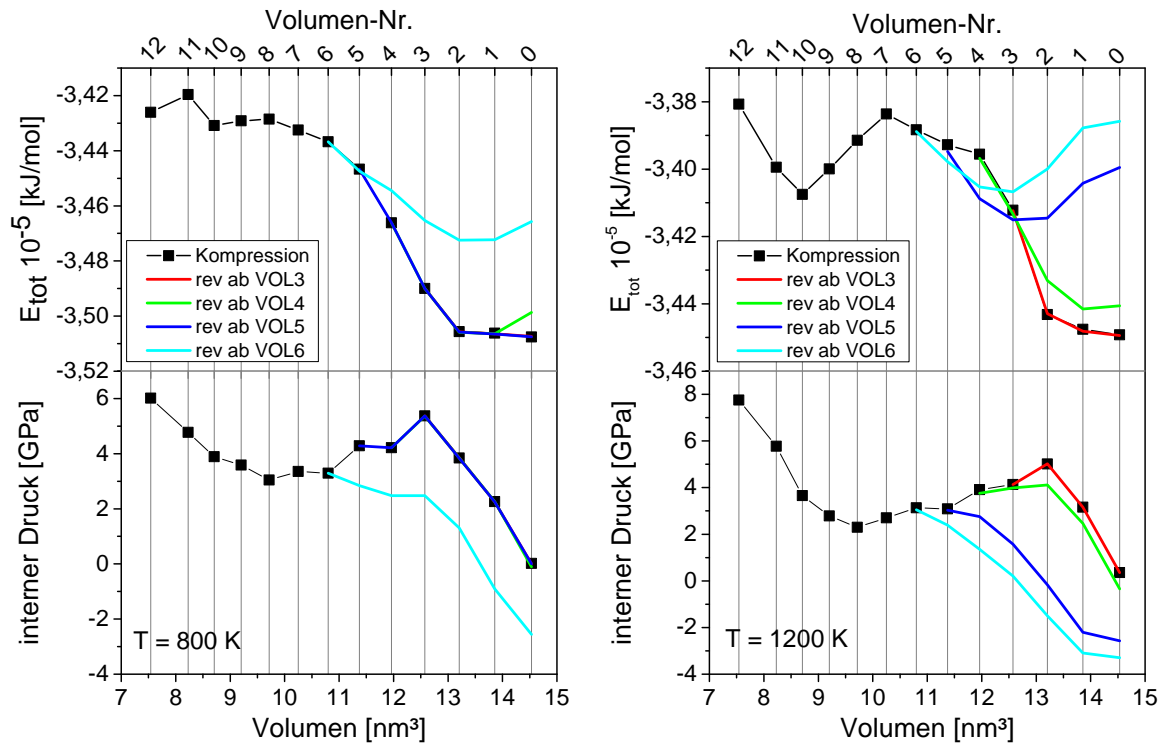


Abbildung 5.7: Gesamtenergie- (obere Graphen) und interner Druckverlauf (untere Graphen) der Dehnungssimulation beginnend bei VOL3 bis VOL6 bei $T = 800$ K (links) und $T = 1200$ K (rechts).

Für das Auftreten einer LDA Phase bzw. die Zuordnung zu einer der beobachteten Phasen liefern die Strukturelementverläufe keinen Anhaltspunkt. In der Literatur wird in experimentellen [250] und theoretischen [5] Arbeiten die durch Druck verursachte LDA-Übergangsphase als reversibel beschrieben. Die HDA hingegen ist irreversibel. Auf Grundlage dieser Beobachtung wurde auch die Reversibilität der hier gezeigten Simulationen überprüft, in dem die einzelnen Volumenschritte schrittweise wieder auf das Zeolithvolumen gedehnt wurden.

Abbildung 5.7 zeigt den Gesamtenergie- und internen Druckverlauf der Dehnungssimulationen. Für diese wurde die jeweilige Startstruktur erneut mit ihrem bisherigen Zellvolumen simuliert und anschließend wurde das Zellvolumen auf das des vorherigen Volumenschrittes vergrößert und das System entsprechend der üblichen Simulationsbedingungen equilibriert, dann wieder vergrößert und equilibriert, solange bis die Ausgangsgröße der Zeolithzelle erreicht war. Zu erkennen ist, dass die Simulationen bei $T = 800$ K (links) eine sehr vollständige Reversibilität bis zu VOL5 zeigen, was erneut ein Hinweis darauf ist, dass der Übergang zur HDA in VOL6 erfolgt. Bei $T = 1200$ K weichen der Gesamtenergieverlauf und die Entwicklung des inneren Drucks schon bei der von VOL4 ausgehenden Dehnungssimulation vom Verlauf der ursprünglichen Stauchungssimulation ab. Dies bestätigt die bereits erwähnte Temperaturabhängigkeit des Übergangs zwischen Übergangsphase und HDA. Interessanterweise ist die Grenze für die Reversibilität nicht das Volumen mit dem größten internen Druck

sondern liegt ein oder zwei Volumenschritte weiter. Diese Ergebnisse stimmen teilweise mit denen von Peral und Iniguez [5] überein, wobei hier auch die unterschiedlichen Simulationsbedingungen betrachtet werden müssen. Für die ersten beiden Phasen wurde in [5] vollständige Reversibilität auf dem gleichen Weg beobachtet, während von der dritten Phase aus, in der es im Gegensatz zu unseren Simulationen noch keine Bindungsbrüche gab, eine Reversibilität mit Hysterese beobachtet wird. Peral und Iniguez führen ihre Simulationen bis zu einem Druck von 14 GPa bei 100 K durch. Bei 11 GPa und 12 GPa finden bei ihnen zwei weitere Übergänge statt, die nicht mehr reversibel verlaufen und bei denen neue Bindungen gebildet werden. Dass in den hier vorgestellten Simulationen bei wesentlich geringeren Drücken Bindungsbrüche auftreten wird mutmaßlich durch die wesentlich höhere Temperatur und das Festhalten des Zellvolumens, in das sich die Struktur einpassen muss, ausgelöst.

Die allgemeine Reversibilität von durch Druck verursachten Umwandlungen bis zu einem Grenzdruck verbunden mit mindestens zwei verschiedenen Kompressionsphasen ist für verschiedene Zeolithstrukturen bekannt [3, 4, 6, 22]. Havenga [251] berichtet, dass die druckverursachte Amorphisierung im silikatischen Zeolith Y zu keinem Zeitpunkt reversibel sei, hauptsächlich bedingt durch die Abwesenheit von hydratisierten Kationen. Fu [250] hingegen fand zwar einen wesentlich geringeren Maximaldruck für die Reversibilität an getempertem Si-ZSM-5 ohne jegliche organische Templatmolekülreste im Vergleich zum unbehandelten Si-ZSM-5, aber es konnte eine Reversibilität der Umwandlung festgestellt werden, auch für die vollkommen silikatische Probe. Für die Simulation von reinen SiO_2 -Zeolithen sind ebenfalls reversible Übergänge bekannt [5].

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass während der schrittweisen Zellgrößenverringering einer SiO_2 -Faujasitstartstruktur bis zum Erreichen der SiO_2 -Glasdichte drei Phasen und damit zwei Übergänge auftreten. Zu Beginn erfolgt eine reine Kompression der Struktur mit ansteigendem inneren Druck, konstanter Gesamtenergie und Si-O-Bindungsverkürzung, bis das System dem äußerlich aufgebauten Druck nicht mehr standhalten kann und anfängt sich zu verformen. In dieser Übergangsphase verringert sich der innere Druck wieder, während die Gesamtenergie bis zum Erreichen eines Plateaus ansteigt. Die Feinstruktur für die Abstände zwischen Siliziumatomen und dem übernächsten Sauerstoffatomen in der Paarverteilungsfunktion gehen mehr und mehr verloren, was in einer breiteren Bindungswinkelverteilung und demnach einen Verlust der mittelreichweitigen Ordnung begründet liegt. Wenn durch weitere Zellgrößenverkleinerung weiter äußerer Druck aufgebaut wird, kommt es zu Bindungsbrüchen, welche dann auch die Reversibilität des Deformationsprozesses beenden. Dieser Schritt ist temperaturabhängig und markiert den Übergang zur HDA. Er tritt also bei höheren Temperaturen bereits bei größeren Zellvolumina auf. Der interne Druck und die Gesamtenergie verändern sich in dieser Phase kaum.

Unzureichend beantwortet bleibt die Frage nach dem Habitus der LDA-Phase. Um den erwarteten Ordnungs-Ordnungs-Übergang vom Zeolith zur LDA-Phase [1, 35] zu beobachten, ist die Wahl eines reinen SiO_2 -Systems wenig hilfreich, da in diesem eventuelle Umordnungs-

prozesse nicht beobachtet werden können.

Die verschiedenen Ring- und Käfigstrukturen können dem Kollapsprozess unterschiedlich gut standhalten. Vor allem der große Faujasitkäfig und damit verbunden die Zwölferringe werden besonders stark deformiert, während die kantenverknüpften Viererringe nach der Simulation noch fast unverändert vorliegen.

6 Untersuchungen zum zweistufigen Kollapsprozess mittels Fluoreszenz- und Röntgenbeugungsmessungen an Eu^{3+} -ausgetauschtem LSX

Nach den vorrangegangenen theoretischen Untersuchungen war es das Ziel, die mögliche Zweistufigkeit des Kollapsprozesses auch experimentell am schon bekannten LSX zu untersuchen. Um Informationen über den inneren Aufbau des Zeolithen zu erhalten, bot es sich an, diesen mit Europium anzureichern. Zum einen ist ein Ionenaustausch an einem solch offenporigen System schnell und einfach vorzunehmen und zum anderen ist Europium als geeigneter struktureller Marker für Fluoreszenzuntersuchungen bekannt [86, 89, 252–254].

Die Details zum Ionenaustausch und die chemische Zusammensetzung des Eu-LSX finden sich in Kapitel 3.

Abbildung 6.1 zeigt die XRD-Diffraktogramme des originalen LSX und des Eu-LSX. Für beide ist außerdem die am besten passende Kristallstruktur mit abgebildet. Die Kristallstruktur für den LSX entspricht der von Lee [178] publizierten für den NaK-LSX20 (ICSD 85621). Diese stimmt sehr gut in den Positionen und den Intensitäten mit dem gemessenen Diffraktogramm überein. Dem Eu-LSX konnte die Kristallstruktur ICSD 200506 zugeordnet werden, die zu einem teilweise mit Natrium gegen Neodym ausgetauschten Zeolith X gehört [255]. Die Position der Reflexe stimmt sehr gut überein, während die Intensität aller Reflexe im Vergleich mit dem Reflex $\{111\}$ zu gering ausfällt. Beim Vergleich der Diffraktogramme von LSX und Eu-LSX ist augenscheinlich, dass die Intensität der Eu-LSX Reflexe allgemein größer ist. Vor allem die Reflexe $\{222\}$, $\{400\}$, $\{331\}$, $\{533\}$ und $\{622\}$ an den Positionen $12,2^\circ 2\theta$, $14,1^\circ 2\theta$, $15,4^\circ 2\theta$, $23,2^\circ 2\theta$ und $23,5^\circ 2\theta$ fallen besonders intensiv aus. Dies scheint durch die Einlagerung von Eu-Ionen in den Zeolithen verursacht zu sein. Laut Shepelev [255] können sich im Zeolith X die Natrium- und Neodymionen an fünf verschiedenen Positionen in der Faujasitstruktur aufhalten (siehe Abbildung 6.1 rechts). Der Großteil des Austausches von Natrium- gegen Neodymionen findet in Position II statt. Die zweithäufigste Besetzung durch Neodymionen ist in Position I' zu finden. Auf diese beiden Positionen werden bereits 64% aller ausgetauschten Neodymionen verteilt. Die restlichen Neodymionen sind auf die übrigen Positionen aufgeteilt. Calestani [256] konnte für die Verteilung von Gadoliniumionen in Zeolith X nur die beiden zuerst genannten Positionen finden. Er schreibt, dass Position II wegen

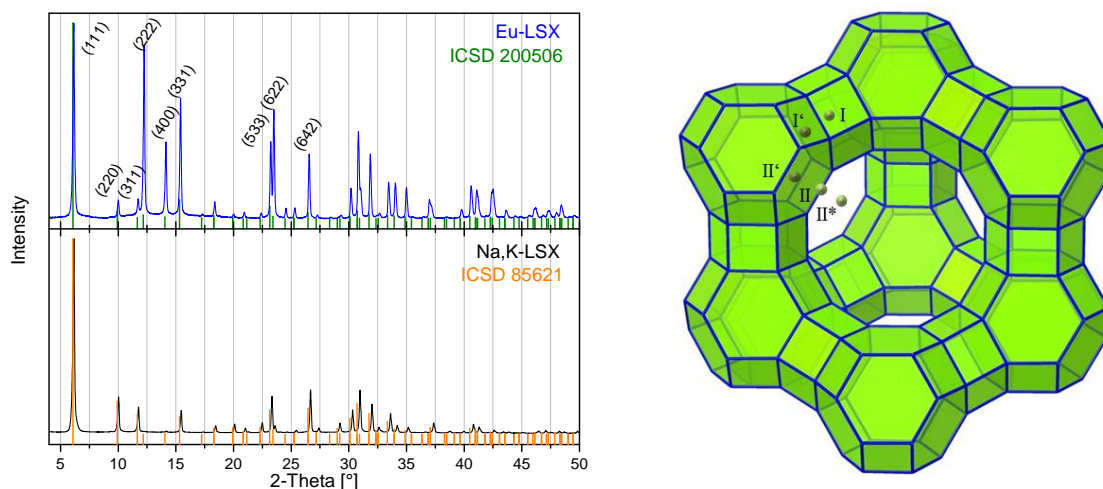


Abbildung 6.1: Links: Diffraktogramme von Eu-LSX und LSX mit zugeordneten Kristallstrukturen. Beide Diffraktogramme sind auf den (111)-Reflex normiert. Rechts: Schematische Struktur des Faujasitnetzwerkes in dem einigen kristallografischen Positionen gekennzeichnet sind.

der zehnfach Koordinierung zu Sauerstoffatomen bevorzugt durch Gadoliniumionen besetzt wird. Bei sechs davon handelt es sich um Netzwerksauerstoffatome und vier werden durch Wassermoleküle zur Verfügung gestellt, was zu einer stark geordneten Wasserverteilung im Faujasitkäfig führt. In Position I' hingegen sind die Gadoliniumionen verzerrt oktaedrisch an drei Netzwerksauerstoffe und an drei Wassermoleküle koordiniert [256]. Beim für diese Arbeit verwendeten Eu-LSX wird ein hoher Wassergehalt vermutet, da nach dem Ionenaustausch kein Temperschritt durchgeführt wurde. Demnach müsste das Wasser die Europiumionen in Position II stabilisieren. Ein hoher Anteil von Europiumionen in Position II wiederum führt zu einer großen Intensität fast aller Reflexe im Vergleich mit {111}, vor allem aber zu einer Intensitätserhöhung von {222}, {400} und {622}.

Die Reflexwinkel des Eu-LSX sind im Vergleich mit dem originalen LSX geringfügig kleiner, was bedeutet, dass die Einheitszelle des Eu-LSX etwas größer ist als die des LSX. Das ist unerwartet, da die Ionenradien von Na^+ und Eu^{3+} mit $1,16 \text{ \AA}$ und $1,09 \text{ \AA}$ recht ähnlich sind, während der Radius von K^+ , welches auch durch Eu^{3+} ersetzt wird, mit $1,52 \text{ \AA}$ [257] vergleichsweise groß ist. Die chemische Zusammensetzung beider Zeolithe ist in Tabelle 3.1 zu finden. Ein möglicher Grund für die vergrößerte Einheitszelle könnte jedoch das während des Ionenaustausches eingelagerte Kristallwasser sein.

6.1 statische Untersuchungen

Abbildung 6.2 zeigt die Diffraktogramme (links) sowie die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren (rechts) der Eu-LSX Proben, die bei Temperaturen zwischen 75°C und 880°C für verschiedene Zeiten behandelt wurden. Zwischen den Grafiken sind Fotografien

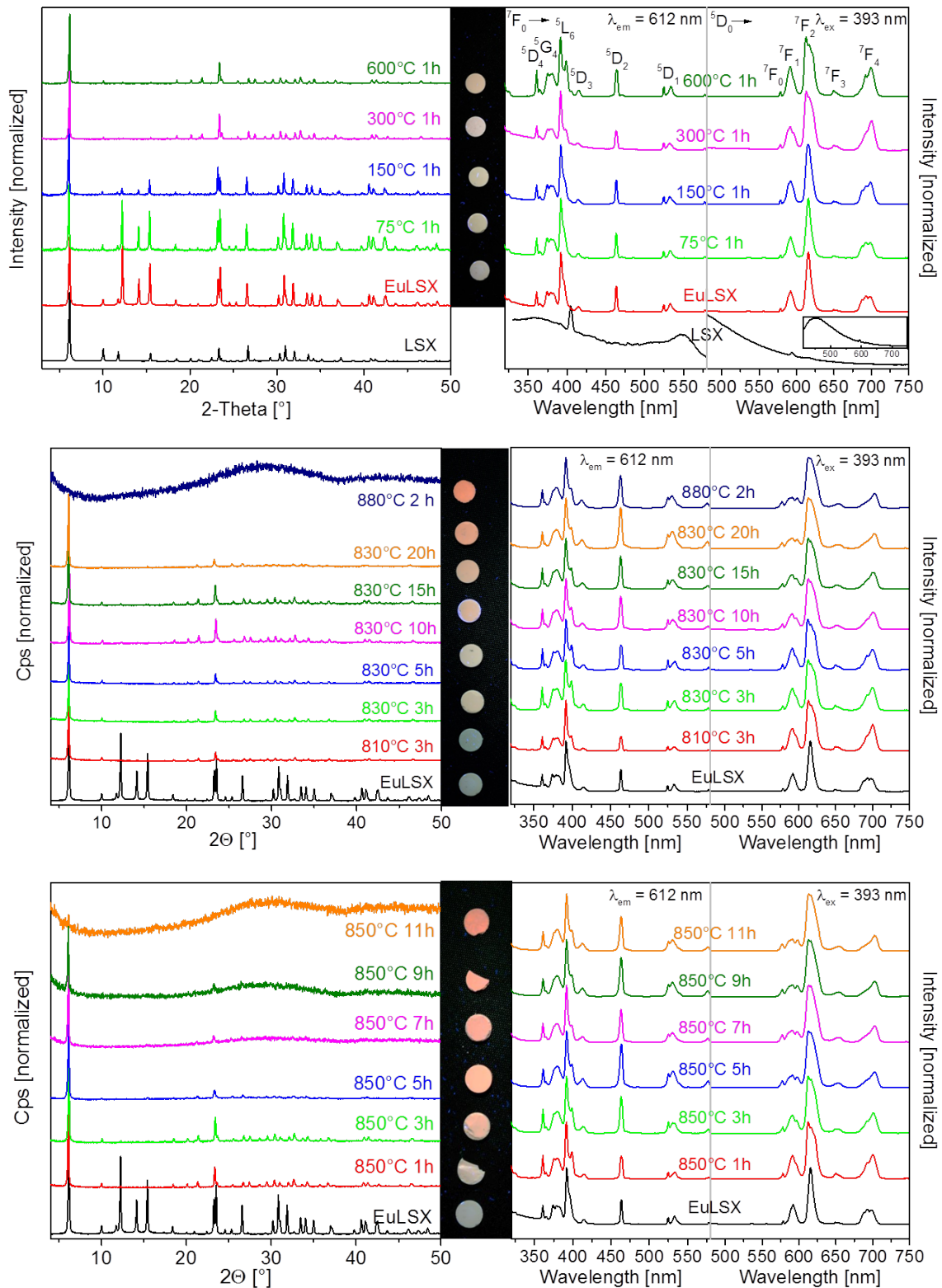


Abbildung 6.2: Diffraktogramme (links) sowie Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzspektren (rechts) der Proben, die bei geringen Temperaturen (oben), 830 °C (Mitte) und 850 °C (unten) behandelt wurden. Die Einfügung oben rechts zeigt das Fluoreszenzspektrum von LSX aufgenommen von 400 nm bis 750 nm. Die Fotografien in der Mitte zeigen die zu Tabletten gepressten Proben unter UV-Licht.

der entsprechenden Proben unter UV-Licht zu sehen. In der oberen Reihe sind die Kurven für die bei geringen Temperaturen behandelten Proben abgebildet. Das Diffraktogramm der bei 75 °C behandelten Probe ist identisch zu dem vom Ausgangs Eu-LSX. Eine große Veränderung in der Intensität der Reflexe kann für die bei 150 °C behandelte Probe festgestellt werden. Diese Beobachtung passt zu der Vermutung, dass die Europiumionen durch Wasser in Position II stabilisiert werden, was zu intensiven Reflexen vor allem im Bereich von $12^\circ 2\theta$ bis $16^\circ 2\theta$ führt. Nach dem Verdampfen des Wassers kommt es zu einer Umordnung der Europiumionen. Im nächsten Temperaturschritt auf 300 °C scheinen die drei Reflexe im erwähnten Bereich vollständig zu verschwinden. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 600 °C treten keine Änderungen am Gesamterscheinungsbild des Diffraktogramms mehr auf.

Das mit 393 nm angeregte Fluoreszenzspektrum (Abbildung 6.2 oben rechts) zeigt die typischen $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ Übergänge ($J = 0 \dots 6$) des Eu^{3+} [252, 258, 259]. Die Übergänge finden vom untersten angeregten Niveau 5D_0 auf die J Niveaus des Grundzustands 7F statt. Die Übergänge zu den Niveaus 7F_5 und 7F_6 konnten aufgrund der maximalen Detektionswellenlänge von 750 nm bei Anregung mit 393 nm nicht beobachtet werden. Alle Spektren wurden auf ihre höchste Intensität normiert, die im Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ auftritt. Mit Ausnahme des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Übergangs handelt es sich bei allen beobachteten Übergängen um intrakonfigurable (f-f) induzierte elektronische Dipolübergänge, welche durch die Laporte Auswahlregeln verboten sind. Dieses Verbot kann jedoch für Lanthanoidionen in Feststoffen durch den Einfluss des Kristallfeldeffekts aufgeweicht werden [252, 260]. Jeder Übergang ist pro auftretender Europiumumgebung $2J+1$ -fach entartet. Dieses sogenannte Stark-Splitting kann jedoch für bestimmte Symmetrien erweitert werden [253]. Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Übergang ist ein magnetischer Dipolübergang und deshalb durch die Laporteregeln erlaubt. Seine Intensität ist nicht von der Symmetrie der Umgebung abhängig, wohingegen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang hoch sensitiv auf Veränderungen in der direkten Umgebung reagiert. Deswegen wird das Verhältnis dieser beiden Übergänge, benannt als Asymmetrieverhältnis A_s , häufig benutzt um Aussagen über die lokale Symmetrie zu treffen [261]. Dabei entspricht ein hoher Wert von A_s einer niedrigen Symmetrie und andersherum.

Das Fluoreszenzspektrum des originalen LSX in voller Detektionsbreite von 400 nm bis 700 nm ist als Einfügung in Abbildung 6.2 oben rechts dargestellt. Es zeigt eine breite Emissionsbande von 400 nm bis fast 600 nm, aber keinerlei Ansätze der für Eu^{3+} typischen scharfen Peaks. Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren der mit Europium ausgetauschten und bei geringen Temperaturen behandelten Proben zeigen nur geringfügige kontinuierliche Veränderungen. Vor allem der Peak des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Überganges wird mit steigender Temperatur breiter und entwickelt eine Schulter auf der langwelligen Seite. Dies ist ein Hinweis auf den Dehydratisierungsprozess wie ihn auch Lee beobachtet und mit der Ausbildung von bis zu fünf erlaubten Unterniveaus für diesen Übergang erklärt hat [86]. Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang zeigt sich in Form eines breiten Signals mit drei Spitzen, von denen die langwelligste (700 nm) am stärksten mit der Temperatur anwächst. Auf diese Entwicklung

wird weiter unten noch eingegangen werden. Alle anderen Übergänge des Fluoreszenzspektrums zeigen keine signifikanten Änderungen mit der Temperaturbehandlung.

Im Fluoreszenzanregungsspektrum, welches bei 612 nm detektiert wurde, sind die stärksten Veränderungen für den 5L_6 Übergang zu beobachten. Dieser verbreitert sich mit steigender Temperatur und entwickelt auf seiner langwelligen Seite ein zweites Signal. In den Fotografien der Proben kann keine Fluoreszenzentwicklung festgestellt werden. Dass auch keine offensichtliche rote Fluoreszenz zu erkennen ist, ist wahrscheinlich dem Effekt der Fluoreszenzlöschung und dem Einfluss des noch vorhandenen Wassers geschuldet und wird weiter unten diskutiert.

In der bisherigen Diskussion wurde deutlich, dass Wasser einen großen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Diffraktogramme hat, während dieser Einfluss in den Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren nicht so deutlich zu Tage tritt. Dabei muss an dieser Stelle unterschieden werden, zwischen Kristallwasser, das in keiner Wechselwirkung mit dem Kristallgitter steht und an das Netzwerk bzw. an Kationen koordiniertes Wasser. Ersteres lässt sich durch Temperaturbehandlung um 100 °C leicht entfernen, während zweiteres erst nach und nach bei höheren Temperaturen und/oder Unterdruck aus der Struktur entweicht [86, 262, 263]. Die Diffraktogramme scheinen also vor allem den Einfluss von Kristallwasser zu veranschaulichen, wohingegen in den Photolumineszenzspektren die direkte Nachbarschaft des Europiums und damit die direkt an dieses koordinierte Atome und Moleküle entscheidend ist. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich das Fluoreszenzspektrum von dehydriertem 13X in Bandenanzahl und -lage nicht von dem einer hydratisierten Probe unterscheidet [263]. Da in diesen Untersuchungen der Einfluss der Temperatur auf das Netzwerk im Vordergrund stand, wurden die Proben nicht unter Unterdruck getrocknet und in Glasampullen eingeschweißt [86, 264], sondern über NH_4Cl gelagert, um eine gleichmäßige Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Dadurch kann es natürlich auch zur Rehydratisierung kommen.

Die mittlere Zeile in Abbildung 6.2 zeigt die Diffraktogramme und die Photolumineszenzspektren der bei 830 °C behandelten Proben, ergänzt um zwei Proben die bei 810 °C für 3 h und bei 880 °C für 2 h behandelt wurden.

Die Diffraktogramme sowie die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren der bei 850 °C für verschiedenen Zeitspannen behandelten Proben sind in der unteren Zeile von Abbildung 6.2 dargestellt. Alle Diffraktogramme wurden auf ihre höchste Intensität normiert, mit Ausnahme der beiden röntgenamorphen Proben (880 °C für 2 h und 850 °C für 11 h) entspricht das bei allen dem $\{111\}$ -Reflex bei $\sim 6^\circ 2\theta$. Während der Temperaturbehandlung bei 830 °C können keine nennenswerten Entwicklungen in den Diffraktogrammen ausgemacht werden. Die Intensität aller Reflexe ist sehr gering, aber es kann kein amorpher Berg beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist in der 850 °C Serie eine Entwicklung der Diffraktogramme erkennbar. Nach 5 h Behandlungszeit sind die meisten Reflexe fast nicht mehr wahrnehmbar und beginnend mit 7 h Behandlungszeit wächst der amorphe Berg sichtbar, bis nach 11 h nur

noch ein verschwindender Rest des $\{111\}$ Reflexes zu erkennen ist. Damit ist der Eu-LSX thermisch stabiler als der originale LSX. Dies ist klar auf den Ionenaustausch des Natriums und Kaliums gegen Europium zurück zuführen, da unterschiedliche ladungsausgleichende Ionen zu unterschiedlichem Amorphisierungs- und Rekristallisationsverhalten führen [8, 52, 53]. Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren aller oben erwähnten Proben sind auf der rechten Seite von Abbildung 6.2 dargestellt. Systematische Änderungen in diesen Spektren abhängig von Behandlungstemperatur oder -zeit sind für alle ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$)-Übergänge sichtbar mit Ausnahme des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergangs, da dieser eine zu geringe Intensität aufweist.

In beiden Probenserien verschiebt sich das Maximum des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs mit wachsender Behandlungszeit um rund 2 nm zu geringeren Wellenlängen und die Intensität verringert sich. Der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang kann nur beobachtet werden, wenn das Eu^{3+} -Ion eine Position mit C_{nv} -, C_n - oder C_s -Symmetrie besetzt [265, 266]. Für Eu-Ionen in unterschiedlichen Umgebungen treten verschiedene 7F_0 Signale auf, wenn die Umgebung die entsprechende Symmetrie aufweist [252, 264]. Normalerweise ist ein 0-0-Übergang durch die ΔJ -Auswahlregel verboten. Dennoch kann er beobachtet werden, was möglicherweise an J -Mischungseffekten liegt, die wiederum durch Kristallfeldstörungen verursacht werden. Allerdings ist nur mit den erwähnten Symmetriegruppen die Transformation der Identitätsdarstellung des $J = 0$ Zustandes möglich [252].

Die stärksten Veränderungen in den Photolumineszenzspektren erfährt der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang. Dieser zeigt in der ersten Probe beider Serien die höchste Intensität und eine Schulter auf der langwelligen Seite. Diese Schulter prägt sich mit steigender Behandlungszeit deutlich aus, da der Hauptpeak an Intensität verliert. Diese Peakaufspaltung wird ebenfalls durch eine Kristallfeldstörung verursacht und ist ein Hinweis auf eine Eu^{3+} Umgebung mit geringer Symmetrie. Die umgebenden Anionen („Liganden“), die mit geringer Symmetrie angeordnet sind, verursachen verschiedene Wechselwirkungen mit den Orbitalen des Eu^{3+} -Ions und damit eine Aufspaltung der entarteten Orbitale in diverse Energieniveaus. Somit sind verschiedenste Übergänge zu den aufgespaltenen Energieniveaus möglich in Abhängigkeit von der Besetzung und der Temperatur. Diese unterschiedlichen Übergänge sind in der Feinstruktur des Spektrums beobachtbar [267]. In der 830 °C-Serie zeigt erst die für 20 h behandelte Probe im Vergleich mit der bei 880 °C für 2 h behandelten Probe keine Veränderungen, während in der 850 °C-Serie bereits ab der für 5 h behandelten Probe alle folgenden Spektren den selben Verlauf aufweisen.

Für den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang kann keine deutliche Entwicklung festgestellt werden. Im Vergleich mit dem Ausgangsspektrum des Eu-LSX sind die Maxima aller temperaturbehandelten Proben zu geringeren Wellenlängen verschoben, während sich auf der langwelligen Seite eine Schulter ausbildet, sodass der Peak verbreitert erscheint. Jedoch ist weder abhängig von der Behandlungszeit noch in Abhängigkeit von der Temperatur eine weitere Entwicklung erkennbar. Die Ausbildung der Schulter wiederum wurde bereits für die bei geringen Tempe-

raturen behandelten Proben beobachtet und als Hinweis auf den Dehydratisierungsprozess interpretiert [86]. Über die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs kann keine Aussage getroffen werden, da alle Spektren auf diesen normiert wurden.

Im Fluoreszenzspektrum des Eu-LSX erscheint der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang als dreifacher Peak mit Maxima bei 688 nm, 693 nm und 698 nm. Mit dem ersten Temperaturbehandlungsschritt in beiden Probenserien intensiviert sich das gesamte Signal, wobei das langwelligste Maximum am stärksten wächst und auch zu über 700 nm verschoben wird. Mit weiterer Temperaturbehandlung nimmt die Intensität des gesamten Peaks wieder ab, wobei das Maximum bei der geringsten Wellenlänge verschwindet und ein sehr asymmetrischer Peak mit einem Maximum bei 703 nm zurück bleibt. Eine ausführliche Untersuchung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs hat Chakraborty während der Faujasitsynthese vorgenommen [268]. Die zuletzt beschriebenen Peakform wurde von ihm für Europiumionen im Zeolith P beobachtet und basierend auf Untersuchungen an SiO₂-Glas [269] als Einbau des Europiums in das Netzwerk interpretiert. Dies wäre sowohl ab 830 °C und 10 h als auch ab 850 °C und 5 h der Fall.

Die Fluoreszenzanregungsspektren zeigen die typischen klar ausgeprägten Peaks des Eu³⁺. Mit Ausnahme der Schulter am Peak des $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ -Übergangs, die während der Temperaturbehandlung auftaucht, sind keine weiteren systematischen Veränderungen im Vergleich zum Spektrum des Eu-LSX beobachtbar.

Bei Bestrahlung der Proben mit UV-Licht steigt die visuell feststellbare Fluoreszenzintensität linear mit der Behandlungstemperatur und -zeit (siehe Fotografien in Abbildung 6.2). Dies liegt in der verringerten Fluoreszenzlöschung durch steigende Unordnung im System begründet. Die selbst verursachte Fluoreszenzlöschung ist beobachtbar, wenn die Konzentration des Fluorophors die kritische Konzentration erreicht, das heißt die Wechselwirkung zwischen Fluoreszenzzentren in Form von Energieübertragungen oder nichtstrahlenden Übergängen wird so stark, dass die Fluoreszenzintensität abnimmt [261, 270, 271]. Die kritische Konzentration hängt sehr stark von der Gitterstruktur des umgebenden Materials ab [270, 272]. In der Kristallstruktur des Zeolithen mit festen Positionen für alle Kationen sind Wechselwirkungen zwischen benachbarten Eu³⁺ gut vorstellbar. Als Richtwert für Zeolithe gelten 7 mol% ab denen Konzentrationsfluoreszenzlöschung auftritt [273]. Der vorliegende Eu-LSX enthält 12 mol% Eu₂O₃ vor (siehe Tabelle 3.1). Mit einsetzender Amorphisierung wird die Zeolithstruktur mehr und mehr gestört und die direkten Wechselwirkungen zwischen den Eu³⁺ Ionen wird unterbrochen, sodass die Fluoreszenzemission immer stärker auftritt. Darüber hinaus kann auch an Europiumionen koordiniertes Wasser durch strahlungslose Übergänge die Fluoreszenzintensität verringern, da die Obertöne der OH-Schwingungen in der Größenordnung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ liegen [264]. Mit der fortschreitenden Entfernung von koordiniertem Wasser während der Temperaturbehandlung, wird auch die offensichtliche Fluoreszenz stärker.

Beim Vergleich der XRD Diffraktogramme und der Photolumineszenzspektren ist offensichtlich, dass die strukturellen Veränderungen während des Kollaps in den Diffraktogrammen als

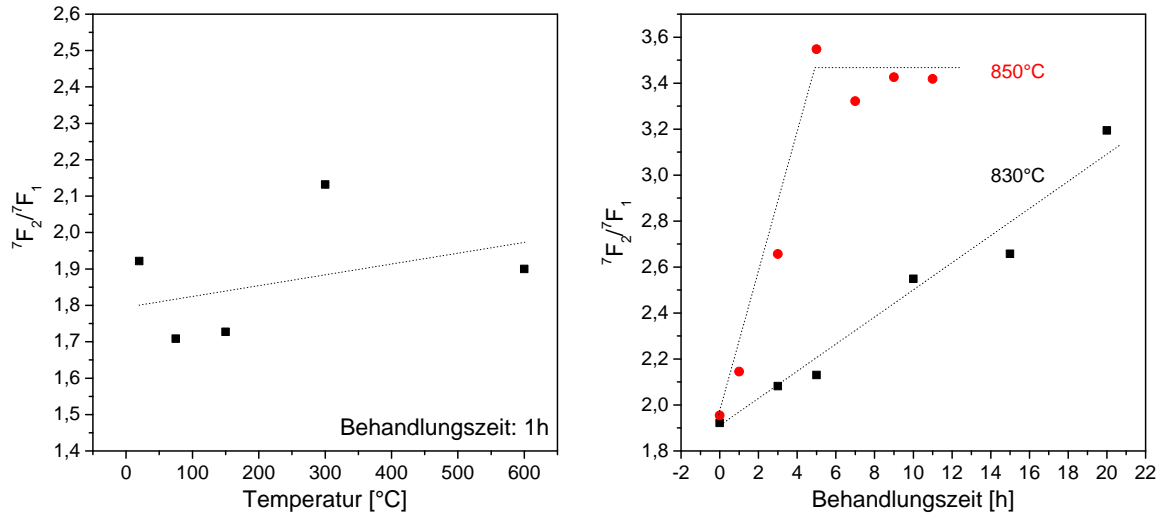


Abbildung 6.3: Das Asymmetrieverhältnis A_s (das Verhältnis des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs über den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang) über der Behandlungszeit für die zwei Probenreihen, die bei 830 °C und 850 °C behandelt wurden. Die Linien dienen nur der optischen Orientierung.

kontinuierliche Veränderung auftreten, während die Fluoreszenzspektren detailliertere Informationen zeigen. Die Röntgenbeugungspulverdiffraktometrie untersucht das Netzwerk durch Beugung an Netzebenen und ist demnach eine Methode für langreichweitige Ordnungen. Im Gegensatz dazu untersucht die Photolumineszenzspektroskopie die direkte Umgebung des emittierenden Ions, wodurch das Emissionsspektrum im analysierten Fall stark von der Umgebung des Eu^{3+} Ions abhängt [252, 274].

Eine übliche Methode der Auswertung von Fluoreszenzspektren in Bezug auf die Symmetrieänderungen um das Eu^{3+} Ion ist die Untersuchung des Asymmetrieverhältnisses A_s . Dies ist das Intensitätsverhältnis des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs über den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang [252, 253, 258]. Es ist also das Verhältnis eines elektronischen Dipolübergangs, der stark von der Umgebungssymmetrie abhängt über einen magnetischen Dipolübergang, der unabhängig von der Umgebung ist. Das A_s in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für die beiden 830 °C und 850 °C Probenreihen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die nicht temperaturbehandelte Eu-LSX Probe hat ein A_s von 1,9. Dieser recht geringer Wert ist typisch für kristalline Materialien [275]. Mit steigender Behandlungszeit nimmt das A_s für beide Serien zu, wobei ein wesentlich stärkerer Anstieg für die 850 °C Probenreihe zu verzeichnen ist. Ein höherer A_s Wert entspricht einer stärker ungeordneten Umgebung des Eu^{3+} Ions. Für die 850 °C Probenreihe ist nach 5 h ein Plateau mit einem Wert von rund 3,4 erreicht, während die 830 °C Probenreihe ein kontinuierlicher Anstieg von A_s bis zu einem Wert von 3,2 zu verzeichnen ist. Auch die Probe, die bei 880 °C für 2 h behandelt wurde, hat einen A_s Wert von rund 3,2. Werte von 2 bis 7 sind typisch für Oxidgläser [276].

Diese Entwicklung deckt sich auch mit den offensichtlichen Veränderungen in den Fluores-

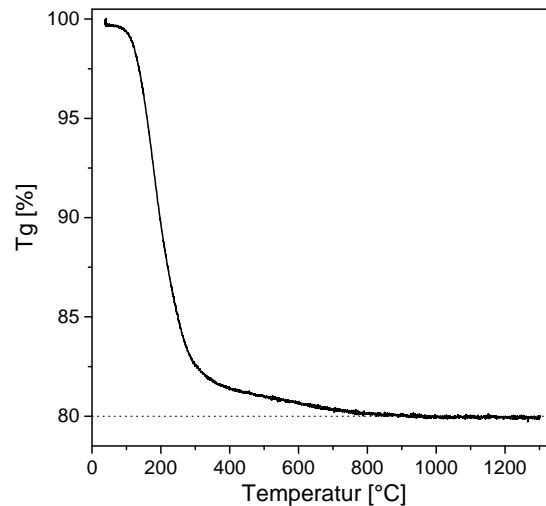


Abbildung 6.4: Thermogravimetriesignal des EuLSX von 40 °C bis 1300 °C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min.

zenzspektren. Die A_s Auftragung (Abbildung 6.3) zeigt sehr anschaulich einen Übergang von der Übergangsphase zum Endzustand in der 850 °C Probenserie nach ~ 6 h. Ab Probe 850 °C 7 h ist ein wachsender amorpher Berg in den XRD-Diffraktogrammen zu erkennen. Die lokalen Symmetrieänderungen scheinen also wesentlich eher abgeschlossen als die Strukturänderungen des Netzwerkes, die durch Röntgenbeugung detektierbar sind. In der 830 °C Probenserie wird in der A_s Auftragung kein Plateau erreicht. Es kann also nicht abschließend geklärt werden, ob die lokalen Symmetrieänderungen nach 20 h bei 830 °C abgeschlossen sind. Um auszuschließen, dass die beobachteten Symmetrieänderungen auch bei den Proben der 830 °C und 850 °C-Serien durch die Abgabe von stärker gebundenem Wasser verursacht wird, wurde eine Thermogravimetriemessung an einer nicht temperaturbehandelten Eu-LSX Probe vorgenommen. Diese ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ab ~ 100 °C ein steiler Abfall der Kurve bis auf etwa 82 % bei 300 °C. Anschließend erfolgt ein flacherer Abfall bis auf 80 % bei 800 °C. Diese beiden Effekte lassen sich gut mit der Abgabe des Kristallwassers und der anschließenden Abgabe von an Alkali- und Europiumionen koordiniertes Wasser erklären. Insgesamt ist die Wasserabgabe ab 800 °C beendet und es erfolgt keine weitere Masseänderung. Damit bestätigt sich die bisherige Interpretation, dass die beobachtete Zunahme im A_s auf Netzwerkumwandlungen zurück zuführen ist.

6.2 dynamische Untersuchungen

Abbildung 6.5 zeigt die bei Raumtemperatur gemessenen Abklingkurven (links) und eine Auftragung der Lebenszeiten über die Behandlungstemperatur (rechts). Es wurde mit 392 nm angeregt und die Emission bei 612 nm gemessen. Bei logarithmischer Auftragung zeigen alle Abklingkurven ein lineares Verhalten, sodass sie mit einem einfach exponentiellen

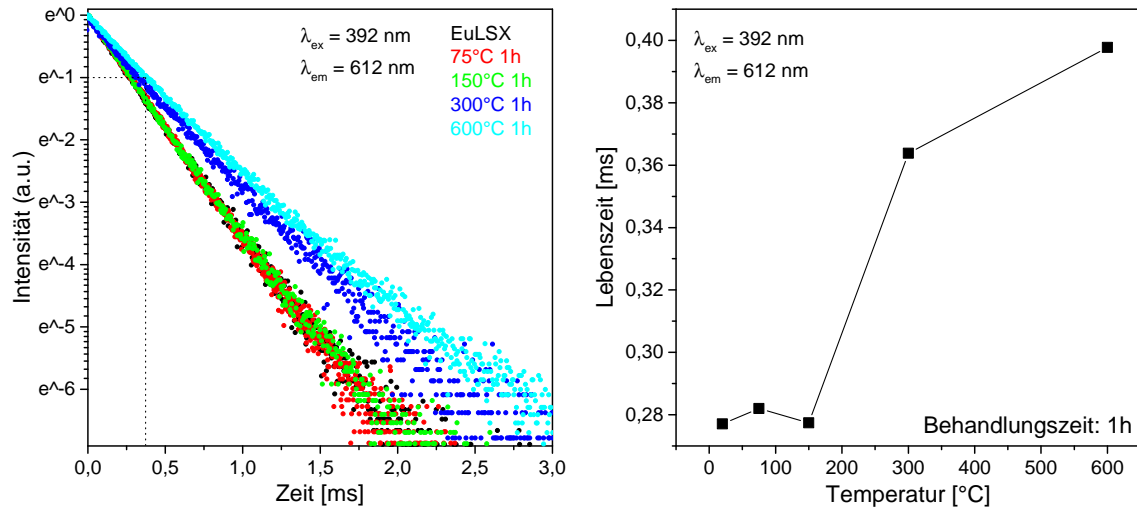


Abbildung 6.5: Links: Normierte und bei Raumtemperatur gemessene Abklingkurven und rechts: die Auftragung der Lebenszeit über die Behandlungstemperatur der bei geringen Temperaturen behandelten Proben.

Fit $I(t) = I(t_0)e^{-t/\tau} + y_0$ angepasst werden können. Die Lebenszeiten steigen bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 150 °C an, weisen aber insgesamt immer noch sehr geringe Werte auf. Diese Beobachtung deckt sich mit den Fotografien und den aufgeführten Gedanken zur Fluoreszenzlöschung.

An Europiumionen koordiniertes Wasser führt über nichtstrahlende Übergänge durch die OH-Schwingungen zur Fluoreszenzintensitätsverringern bzw. wird auch in den Lebenszeiten sichtbar [252,264]. Dieser Einfluss ist so ausgeprägt, dass er bei vorhandenen Vergleichsmessungen in D₂O sogar zur Bestimmung der Anzahl der an das Europium koordinierten Wassermoleküle genutzt werden kann [277–279]. Barthelemy beobachtet für eine Vielzahl an organischen und anorganischen Komplexen ähnliche Lebenszeiten in D₂O, sodass er eine vereinfachte Formel einführt [280],

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,05 \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - 0,7. \quad (6.1)$$

Dabei muss $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ in ms eingesetzt werden. Beide Varianten sind nur als Hinweis auf die Größenordnung der koordinierten Wassermoleküle zu betrachten und mit einem Fehler von $\pm 0,5$ angegeben [252]. Unter Verwendung von Gleichung (6.1) wurde für die drei Proben bis 150 °C $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3$ berechnet und für die beiden Proben, die bei 300 °C und 600 °C behandelt wurden, ergeben sich Werte von $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,2$ bzw. $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,9$. Diese Entwicklung stimmt gut mit dem Thermogravimetriesignal (Abbildung 6.4) überein. Die Wasserabgabe bis ~ 300 °C betrifft das nicht koordinativ gebundene Kristallwasser und hat damit keinen Einfluss auf die Lebenszeiten. Ab 300 °C wird nur noch eine geringe Menge Wasser abgegeben, jedoch ist dieses dann das direkt ans Europium gebundene, sodass dieser Effekt auch in den Lebenszei-

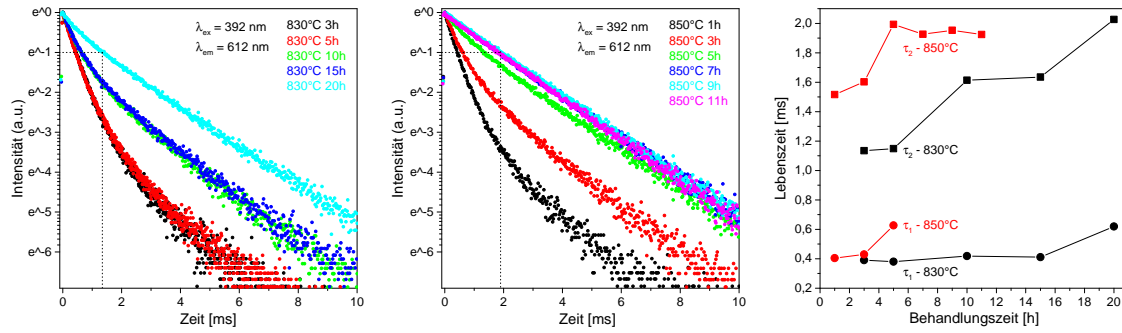


Abbildung 6.6: Normierte und bei Raumtemperatur gemessene Abklingkurven der links: 830 °C und mitte: 850 °C Serien und rechts: die Auftragung der Lebenszeiten über die Behandlungszeit. Für die meisten Proben dieser Serien wurden zwei Lebenszeiten festgestellt.

ten sichtbar wird. Nach der Wasserabgabe kann es zu einer Umordnung der Europiumionen im Kristallgitter, wie Lee berichtet [86]. Die von ihm unter Unterdruck und in Glaszylinder eingeschweißten Zeolith Y Proben wurden bei Temperaturen bis 400 °C behandelt. Die bei 100 °C dehydratisierte Probe weist eine Lebenszeit von 0,29 ms auf, vergleichbar mit dem hier gefundenen Wert für die drei ersten Proben. Dies entspricht auch im Vergleich der Spektren der temperaturbehandelten und einer wässrigen Probe einer teilweise hydratisierten Umgebung des Europiumions. Für die bei höheren Temperaturen behandelten Proben findet Lee mindestens zwei Lebenszeiten, die er durch unterschiedliche kristallografische Positionen erklärt, auf die sich die Europiumionen im Verlauf des Dehydratisierungsprozesses umordnen. Die hier untersuchten Proben weisen bis einschließlich 600 °C ein monoexponentielles Abklingverhalten der Fluoreszenz auf, was ein sehr starkes Indiz dafür ist, dass das Europium in nur einer koordinativen Umgebung im LSX vorliegt [264, 281].

Für die beiden Probenserien bei höheren Temperaturen sind die Abklingkurven (links und mitte) und die Auftragung der Lebenszeiten gegen die Behandlungszeit (rechts) in Abbildung 6.6 dargestellt. Alle Kurven der 830 °C Probenserie und die ersten drei der 850 °C Probenserie zeigen in der logarithmischen Darstellung eine gebogene Form, sodass sie mit Gleichung $I(t) = I_1(t_0)e^{-t/\tau_1} + I_2(t_0)e^{-t/\tau_2} + y_0$ ausgewertet wurden, die in zwei Lebenszeiten je Abklingkurve resultieren. Dies kann durch Eu^{3+} Ionen in unterschiedlichen Umgebungen erklärt werden [264, 282]. Die detaillierten Fitdaten zu allen Abklingkurven sind in Tabelle 6 im Anhang gelistet. Aus der Entwicklung der Diffrakrogrammen der entsprechenden Proben (Abbildung 6.2) ist ersichtlich, dass diese Proben aus intakten kristallinen, aber auch schon deformierten Bereichen aufgebaut sind, in denen sich jeweils Eu^{3+} Ionen befinden können. Begründet durch die Lebenszeitmessungen an den bei geringen Temperaturen ausgelagerten Proben, entspricht die kurze Lebenszeit von $\tau_1 \sim 0,4 \text{ ms}$ den Eu^{3+} Ionen, die sich im kristallinen Teil des dehydratisierten Zeoliths befinden. Der Einfluss von Wasser kann in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden, da zwischen 600 °C und 800 °C keine Entwicklung

im Thermogravimetriesignal (Abbildung 6.4) zu beobachten ist und auch die Lebenszeit der bei 600 °C für 1 h behandelten Probe mit den ersten Werten der beiden Hochtemperaturserien übereinstimmt. Demzufolge entsprechen die längeren Lebenszeiten $\tau_2 \sim 1,2$ ms bis 2 ms Eu^{3+} Ionen in ungeordneter Umgebung [259, 283]. Was durch den Fakt gestützt wird, dass τ_2 mit längerer Behandlungszeit zunimmt, während τ_1 mehr oder weniger konstant bleibt. Für die Proben die bei 850 °C für mindestens 7 h behandelt wurden, liegt ein monoexponentielles Abklingen vor, das einer amorphen Umgebungen entsprechenden Lebenszeit von 2 ms entspricht. Der Umwandlungsprozess in der direkten Europiumnachbarschaft scheint abgeschlossen und dieses liegt nur noch in einer Koordinationsumgebung vor. Beim Vergleich der Entwicklungen von A_2 (Abbildung 6.3) und τ_2 (Abbildung 6.6 rechts) ist erstaunlich, wie ähnlich sich beide sind.

6.3 Zusammenfassung

Mit den Untersuchungen am Eu^{3+} ausgetauschten LSX (Eu-LSX) konnten durch zwei verschiedene Methoden zwei verschiedene Verläufe der Temperaturbehandlung aufgezeigt werden. Mittels Röntgenbeugung konnte der generelle Verlust an Fernordnung und Kristallinität während der Temperaturbehandlung bis zur totalen Röntgenamorphisierung beobachtet werden, wie sie bereits aus den Untersuchungen am originalen LSX bekannt waren (siehe Kapitel 4.1). Wohingegen die Photolumineszenzspektroskopie die direkte Umgebung der Eu^{3+} Ionen zeigt, wodurch wesentlich lokalere strukturelle Änderungen detektiert werden können, die ebenfalls auf einen Übergang von kristalliner zu ungeordneter Umgebung hinweisen.

Es konnte nicht abschließend geklärt werden, an welchen kristallografischen Positionen das Europium im Zeolith eingebaut wird, bzw. ob es während der Dehydratisierung zur Umlagerung kommt. Die Diffraktogramme für die bis 600 °C behandelten Proben legen durch die am besten passende Vergleichskristallstruktur (ICSD 200506) wenigstens zwei Positionen (II und I') nahe, die unterschiedliche Koordinationen aufweisen. Oberhalb von 100 °C sind durch das Verdampfen von nicht gebundenem Kristallwasser starke Intensitätsveränderungen von drei Reflexen zu beobachten. Im Gegensatz dazu lassen sich in den Fluoreszenzspektren keine Hinweise auf verschiedene koordinative Umgebungen der Europiumionen finden. In diesen ist der Einfluss des direkt an die Europiumionen koordinierten Wassers von wesentlicher Bedeutung. Dieses scheint beruhend auf der ansteigenden Lebenszeit und der Entwicklung im $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang oberhalb von 150 °C zu entweichen. Die zweistufige Wasserabgabe lässt sich durch die Entwicklung des Thermogravimetriesignals bestätigen. Entscheidend für die Schlussfolgerung auf nur eine koordinative Umgebung aller Eu^{3+} -Ionen ist das Vorliegen einer monoexponentiellen Abklingkurve, die in jeweils einer Lebenszeit resultiert. Diese steigen ab 300 °C leicht an, was ebenfalls durch den Dehydratisierungsprozess verursacht wird, da die OH-Schwingungen des Wasser durch nichtstrahlende Übergänge die Fluoreszenzlebenszeit verkürzen.

Die Entwicklungen in den Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren, dem A_s -Verhältnis und den Lebenszeiten für die ganze 830 °C Probenserie und die 850 °C Proben bis 5 h Behandlungszeit zeigen die Umwandlung des kristallinen Zeolithen in eine Übergangsphase. Für diese Proben steigt das Asymmetrieverhältnis kontinuierlich an und es liegen zwei Lebenszeiten vor, welche das Auftreten eines noch kristallinen Bereichs und eines bereits in Umwandlung begriffenen Bereichs verdeutlicht. Für die Umwandlung von Eu-LSX zur Übergangsphase wird ein Ordnungs-Ordnungs-Übergang unter Topologieerhaltung angenommen [1], der keinen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Röntgendiffraktogramme hat.

Die gesamte Wasserabgabe ist ab 800 °C beendet, sodass alle beobachteten Veränderungen oberhalb von 800 °C Netzwerkänderungen entsprechen.

Nach 5 h Behandlungszeit bei 850 °C treten keine weiteren Änderungen in den erwähnten Photolumineszenzspektren bzw. -messungen auf. Das A_s Verhältnis und die Fluoreszenzlebenszeit zeigen typische Werte für amorphe Strukturen, auch wenn die Diffraktogramme noch kristalline Bereiche belegen. Es scheint ein Endzustand erreicht zu sein, der mit der HDA Phase assoziiert werden kann, in der die direkte Umgebung der Eu^{3+} Ionen bereits in ungeordneter Form vorliegt, während die globale Struktur des Zeolithen noch nicht gänzlich kollabiert ist. Dieser kontinuierliche Übergang lässt sich durch den demnächst erscheinenden Artikel von Wondraczek *et al.* bestätigen [32], in dem *in-situ*-Hochtemperatur-XRD-Messungen des LSX mit einem zweistufigen Prozess ausgewertet werden. Dadurch, dass es sich bei den Übergängen um kontinuierliche Prozesse handelt, liegen auch mindestens zwei Phasen parallel vor. Wobei wohl die HDA-Phase, das Erscheinungsbild der Fluoreszenzspektren beeinflusst, während die noch restliche Übergangsphase für das Auftreten von Röntgenreflexen verantwortlich ist. Fraglich bleibt, ob das Europium während des Übergangs zur HDA als Netzworkebildner in das Netzwerk eingebaut wird, wie es die Form des 7F_4 Peaks andeutet oder ob es vornehmlich vergleichbar der Alkaliionen als Netzworkewandler dient.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit umfasst neuartige, vertiefende Untersuchungen zum Ablauf des Zeolithkollapsprozesses und der dabei auftretenden Phasen.

Mittels *ex-situ* durchgeführter Temperaturamorphisierung am Alumosilikatzeolith LSX konnte eine röntgenamorphe Phase erreicht werden, die bei weiterer Temperaturbehandlung erst zu Carnegieit und anschließend zu Nephelin kristallisiert. Diese beiden Kristallphasen entsprechen in ihrer Kristallstruktur den beiden Hochtemperaturmodifikationen des Quarzes Cristobalit und Tridymit. Der Vergleich des amorphisierten LSX mit einem schmelzgeegossenen Glas der selben chemischen Zusammensetzung lässt keine Unterschiede im T_g und in der kurzreichweitigen Struktur erkennen. Letztere wurde mittels Festkörper-NMR- und WAXS-Messungen untersucht. Die mittelreichweitige Ordnung hingegen zeigt bei Raman-Spektroskopieuntersuchungen eine etwas offenere Struktur des amorphisierten LSX. Der größte Unterschied zwischen beiden Phasen tritt im Kristallisationsverhalten auf, während im DSC Signal für den amorphisierten Zeolith zwei gut separierte Signale für Carnegieit und Nephelin auftreten, überlagern diese beiden Signale in der Glasprobe stark. Da dieses Verhalten jedoch bei Temperaturen oberhalb von T_g auftritt, lassen sich daraus nur bedingt Rückschlüsse auf LSX und Glas bei Raumtemperatur ziehen. Die entscheidendste Fragestellung aus dem ersten Teil der Arbeit bestand darin, eine Einordnung des amorphisierten Zeoliths in Bezug auf das perfekte Glas vorzunehmen. Der Vergleich der fiktiven Temperaturen einer Reihe unterschiedlich schnell gekühlter Gläser und des amorphen Zeolith zeigt jedoch, dass dieser lediglich einem mit etwa 10 K/min gekühltem Glas entspricht und sich damit deutlich vom unendlich langsam gekühlten Glas unterscheidet. Daraus kann nicht geschlossen werden, dass amorphisierte Zeolithe generell keinen Beitrag zur Problematik des perfekten Glases liefern können, sondern lediglich, dass eine extern bis zur vollständigen Röntgenamorphisierung behandelte Probe der HDA-Phase entspricht, wie auch die vorangegangenen Untersuchungen nahe legen. Eine geringe Entropie aufgrund von stark geordneten Strukturen, die einen Hinweis auf das perfekte Glas liefern könnten, wird hingegen von der LDA-Phase erwartet [33,35], welche im Amorphisierungsprozess vor der HDA-Phase auftreten sollte. In den *in-situ* und *ex-situ* durchgeführten Amorphisierungsuntersuchungen wurde kein Hinweis auf die LDA-Phase gefunden.

Im Gegensatz dazu konnten in den isothermen MD-Simulationen am SiO_2 -Faujasit bei fünf verschiedenen Temperaturen eine Mehrstufigkeit des Kollapsprozesses ausgemacht werden. Während der ersten Phase steigt der Druck im System stark an und die Si-O-Bindungen verkürzen sich, aber in den einzeln untersuchten Struktureinheiten sind keine Deformatio-

nen zu erkennen. Diese Phase wird als Kompression der Struktur gedeutet. In der zweiten Phase beginnt der Kollaps des Systems, der mit Druckverlust, Energiezunahme, Si-O-Bindungslängenregeneration und erkennbaren Deformationen in einzelnen Strukturelementen einhergeht. Der Übergang von dieser Phase in den Endzustand wird von Bindungsbrüchen begleitet, die auch die Reversibilität der Simulationen beendet. Dies ist ein starker Hinweis auf das Erreichen der HDA-Phase als Endzustand des Prozesses. Der interne Druck und die Gesamtenergie des Systems ändern sich kaum noch, die Si-O-Paarverteilungsfunktionen entsprechen denen einer amorphen Phase und insbesondere vom Superkäfig sind nur noch geringe Reste zu erkennen. Eine direkte Zuordnung einer der ersten beiden Phasen zur LDA-Phase konnte aufgrund der vorliegenden Daten nicht vorgenommen werden. Trotzdem konnte die generelle Mehrstufigkeit des Kollapsprozesses mittels MD-Simulationen gezeigt werden. Auch die kürzlich veröffentlichte These, dass es sich beim Zeolith-LDA-Übergang um einen Ordnungs-Ordnungs-Übergang unter Topologieerhaltung und erst beim LDA-HDA-Übergang um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang unter Topologieverlust handelt [32], passt sehr gut zu den beobachteten Ergebnissen.

Um auch einen experimentellen Nachweis der Mehrstufigkeit des Kollapsprozesses zu erreichen wurden *ex-situ*-Amorphisierungsuntersuchungen an Eu^{3+} -ausgetauschtem LSX vorgenommen. Die temperaturbehandelten Proben wurden anschließend mittels XRD- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Durch die zwei Methoden konnten zwei verschiedene Prozesse beobachtet werden. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten den generellen Verlust der Fernordnung bis hin zur vollständigen Amorphisierung während der Temperaturbehandlung. Die Photolumineszenzuntersuchungen zeigten während einer Übergangsphase das Ansteigen des Asymmetrieverhältnisses A_s und das Auftreten von zwei Lebenszeiten der angeregten Eu-Ionen, welche einer kristallinen und einer amorphen Umgebung der Eu^{3+} -Ionen entsprechen. Die Lebenszeit für die amorphe Umgebung nimmt zu und erreicht schließlich nach einer gewissen Behandlungszeit ein Plateau, ab welcher auch nur noch eine Lebenszeit festgestellt werden kann. Bei diesem Übergang erreicht auch der Wert für A_s ein Plateau, während die Diffraktogramme noch schwache Reflexe aufweisen. Diese Beobachtungen untermauern die These, dass es eine Übergangsphase vor Erreichen des Kollapsendzustandes gibt, welcher strukturell mit einem schmelzgegossenem Glas gleichgesetzt werden kann. Allerdings kann nicht klar gezeigt werden, dass es sich bei der Übergangsphase um eine amorphe Phase handelt, auch wenn vom gleichzeitigen Vorliegen von mehreren Phasen ausgegangen wird [32, 36].

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Zeolithkollaps als mehrstufiger Prozess abläuft. Die Beschaffenheit der Übergangsphase konnte dabei nicht abschließend geklärt werden, da sie nicht separat stabilisiert werden konnte. Hier sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Falls sich bestätigen lässt, dass die Übergangsphase von amorpher Natur ist, sind auch Aussagen in Bezug auf das perfekte Glas denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] G. N. Greaves, F. Meneau, A. Sapelkin, L. M. Colyer, I. ap Gwynn, S. Wade, G. Sankar, *The rheology of collapsing zeolites amorphized by temperature and pressure*, Nat Mater, 2 (9), (2003), 622, URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat963>.
- [2] W. Schmitz, *Zum Hochtemperaturverhalten der Natriumzeolithe der Faujasitgruppe*, Kristall und Technik, 12 (5), (1977), 467 .
- [3] A. Isambert, E. Angot, P. Hébert, J. Haines, C. Levelut, R. L. Parc, Y. Ohishi, S. Kohara, D. A. Keen, *Amorphization of faujasite at high pressure: an X-ray diffraction and Raman spectroscopy study*, Journal of Materials Chemistry, 18, (2008), 5746, URL <http://dx.doi.org/10.1039/b809774g>.
- [4] S. Goryainov, *Pressure-induced amorphization of Na₂Al₂Si₃O₁₀ · 2H₂O and KAl-Si₂O₆ zeolites*, physica status solidi (a), 202 (3), (2005), R25, URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200409094>.
- [5] I. Peral, J. Iniguez, *Amorphization Induced by Pressure: Results for Zeolites and General Implications*, Phys. Rev. Lett., 97, (2006), 225502, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.225502>.
- [6] J. Gulin-Gonzalez, G. Suffritti, *Amorphization of calcined LTA zeolites at high pressure: a computational study*, Microporous and Mesoporous Materials, 69, (2004), 127.
- [7] J. Gulin-Gonzalez, A. Dorta-Urra, P. Demontis, G. Suffritti, *A study of the pressure-induced reversible amorphization of Xe containing-LTA zeolites by energy minimization technique*, Microporous and Mesoporous Materials, 123 (1-3), (2009), 30 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.020>.
- [8] H. Mimura, T. Kanno, *Processing of radioactive waste solution with zeolites (I)* thermal-transformation of Na, Cs and Sr forms of zeolites*, Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy, 29, (1980), 102.
- [9] W. Schmitz, H. Siegel, R. Schöllner, *Thermal decomposition of partially Mg²⁺-exchanged forms of zeolite A investigated by DTA-and X-ray high temperature methods*, Kristall und Technik, 16 (3), (1981), 385, URL <http://dx.doi.org/10.1002/crat.19810160316>.

- [10] W. Lutz, G. Engelhardt, H. Fichtner-Schmittler, C. Peuker, E. Löffler, H. Siegel, *The influence of water steam on the direct phase transformation of zeolite NaA to nepheline by thermal treatment*, Crystal Research and Technology, 20 (9), (1985), 1217, URL <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170200917>.
- [11] W. Lutz, H. Fichtner-Schmittler, J. Richter-Mendau, G. Becker, M. Bülow, *Formation of a Special Intermediate during Phase Transformation of Zeolite NaA to Nepheline*, Crystal Research and Technology, 21 (10), (1986), 1339, URL <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170211022>.
- [12] C.-Y. Li, L. V. C. Rees, *The thermal stability of faujasite with different Si/Al ratios*, Zeolites, 6, (1986), 60 .
- [13] C. Kosanović, J. Bronić, B. Subotić, I. Smit, M. Stubičar, A. Tonejc, T. Yamamoto, *Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling*, Zeolites, 13 (4), (1993), 261 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(93\)90004-M](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(93)90004-M).
- [14] C. Kosanović, A. Cizmek, B. Subotić, I. Smit, M. Stubicar, A. Tonejc, *Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling*, Zeolites, 15 (1), (1995), 51 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00018-N](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(94)00018-N).
- [15] C. Kosanović, B. Subotić, A. Cizmek, *Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphization by ball milling*, Thermochimica Acta, 276 (0), (1996), 91 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02792-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(95)02792-0).
- [16] C. Kosanović, B. Subotić, *Invariability of the particulate properties during the thermal treatment of potassium-exchanged zeolite A: evidence for amorphous crystals*, Microporous Materials, 12 (4-6), (1997), 261 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00074-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00074-6).
- [17] C. Kosanović, B. Subotić, I. Smit, A. Cizmek, M. Stubicar, A. Tonejc, *Study of structural transformations in potassium-exchanged zeolite A induced by thermal and mechanochemical treatments*, Journal of Materials Science, 32 (1), (1997), 73, URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018514929882>.
- [18] C. Kosanović, B. Subotić, A. Ristic, *Kinetic analysis of temperature-induced transformation of zeolite 4A to low-carnegieite*, Materials Chemistry and Physics, 86 (2-3), (2004), 390 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.005>.
- [19] C. Kosanović, B. Subotić, E. Kranjc, *Kinetic analysis of isothermal crystallization of low-carnegieite from precipitated amorphous aluminosilicate precursor*, Microporous and Mesoporous Materials, 71 (1-3), (2004), 27 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.011>.

- [20] C. Kosanović, B. Subotić, A. Ristic, L. Sekovanic, *Kinetic Analysis of Non-isothermal Transformation of Zeolite 4A into Low-carnegieite*, Croatica Chemica Acta, 77 (4), (2004), 553.
- [21] P. Gillet, J.-M. Malézieux, J.-P. Itié, *Phase changes and amorphization of zeolites at high pressures: The case of scolecite and mesolite*, American Mineralogist, 81, (1996), 651.
- [22] R. A. Secco, Y. Huang, *Pressure-induced disorder in hydrated Na-A zeolite*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60 (7), (1999), 999 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00006-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00006-2).
- [23] K. Knorr, A. Krimmel, M. Hanfland, C. Wassilev-Reul, C. Griewatsch, B. Winkler, W. Depmeier, *High pressure behavior of synthetic leucite Rb₂[ZnSi₅O₁₂]: a combined neutron, X-ray and synchrotron powder diffraction study*, Zeitschrift für Kristallographie, 214, (1999), 346.
- [24] Y. Huang, E. A. Havenga, *Why do zeolites with LTA structure undergo reversible amorphization under pressure?*, Chemical Physics Letters, 345 (1-2), (2001), 65 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00856-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00856-9).
- [25] L. Wondraczek, G. Gao, D. Möncke, T. Selvam, A. Kuhnt, W. Schwieger, D. Palles, E. I. Kamitsos, *Thermal collapse of SAPO-34 molecular sieve towards a perfect glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 360 (0), (2013), 36 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.001>.
- [26] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley, *‘Melting ice/’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids*, Nature, 310 (5976), (1984), 393, URL <http://dx.doi.org/10.1038/310393a0>.
- [27] E. Ponyatovsky, O. Barkalov, *Pressure induced amorphous phases*, Materials Science Reports, 8 (4), (1992), 147 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0920-2307\(92\)90007-N](http://dx.doi.org/10.1016/0920-2307(92)90007-N).
- [28] M. H. Cohen, J. Iniguez, J. B. Neaton, *Flat branches and pressure amorphization*, Journal of Non-Crystalline Solids, 307-310 (0), (2002), 602 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01511-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01511-9).
- [29] N. Greaves, F. Meneau, *Probing the dynamics of instability in zeolitic materials*, Journal of Physics: Condensed Matter, 16 (33), (2004), S3459, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=33/a=006>.
- [30] T. Palenta, S. Fuhrmann, G. N. Greaves, W. Schwieger, L. Wondraczek, *Thermal collapse and hierarchy of polymorphs in a faujasite-type zeolite and its analogous melt-*

quenched glass, The Journal of Chemical Physics, 142 (8), 084503, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4913240>.

- [31] T. D. Bennett, J.-C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N. J. Terrill, H. H. M. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A. K. Cheetham, G. N. Greaves, *Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids*, Nat Commun, 6, (2015), , URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9079>.
- [32] L. Wondraczek, Z. Pan, T. Palenta, A. Erlebach, S. T. Misture, M. Sierka, M. Micoulaut, U. Hoppe, J. Deubener, G. N. Greaves, *Kinetics of decelerated melting in a super-heated crystal*, **2017**, eingereicht.
- [33] G. N. Greaves, F. Meneau, F. Kargl, D. Ward, P. Holliman, F. Albergamo, *Zeolite collapse and polyamorphism*, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (41), (2007), 415102, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=41/a=415102>.
- [34] W. Kauzmann, *The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures.*, Chemical Reviews, 43 (2), (1948), 219, <http://dx.doi.org/10.1021/cr60135a002>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr60135a002>.
- [35] G. N. Greaves, F. Meneau, O. Majérus, D. G. Jones, J. Taylor, *Identifying Vibrations That Destabilize Crystals and Characterize the Glassy State*, Science, 308, (2005), 1299, URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1109411>.
- [36] C. Torres, J. Gulín-González, E. Navas-Conyedo, P. Demontis, G. B. Suffritti, *The behavior of silicalite-1 under high pressure conditions studied by computational simulation*, Structural Chemistry, 24 (3), (2013), 909, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-013-0241-1>.
- [37] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Structure Commission of the international Zeolite Association, 6th revised edition Auflage, **2007**.
- [38] H. Strunz, E. H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-structural Mineral Classification System*, Schweizerbart, Stuttgart, 9. Auflage, **2001**, URL <http://dx.doi.org/ISBN3-510-65188-X>.
- [39] W. M. Meier, D. H. Olson, *Zeolite Frameworks*, Kapitel 14, 155–170, **1974**, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ba-1971-0101.ch014>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1971-0101.ch014>.
- [40] C. Baerlocher, *Database of Zeolite Structures*, **2017**, URL <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [41] M. H. S.-C. Deville, *Reproduction de la Levyne*, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 54, (1862), 324.

- [42] R. M. Barrer, *33. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties*, J. Chem. Soc., 1, (1948), 127, URL <http://dx.doi.org/10.1039/JR9480000127>.
- [43] R. M. Barrer, F. W. Bultitude, I. S. Kerr, *Some properties of, and a structural scheme for, the harmotome zeolites*, J. Chem. Soc., 1521–1528, URL <http://dx.doi.org/10.1039/JR9590001521>.
- [44] R. M. Milton, *Molecular Sieve Adsorbents*, United States, US 2,882,244, (1953), .
- [45] R. M. Milton, D. W. Breck, *Verfahren zur Trennung von Molekülen*, Deutschland, DE 1023007, (1954), .
- [46] C. S. Cundy, P. A. Cox, *The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time*, Chemical Reviews, 103 (3), (2003), 663, PMID: 12630849, <http://dx.doi.org/10.1021/cr020060i>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr020060i>.
- [47] P. M. Piccione, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, A. Navrotsky, M. E. Davis, *Entropy of Pure-Silica Molecular Sieves*, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (25), (2001), 6025, <http://dx.doi.org/10.1021/jp010491p>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp010491p>.
- [48] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Zeolite and molecular sieve synthesis*, Chemistry of Materials, 4 (4), (1992), 756, <http://dx.doi.org/10.1021/cm00022a005>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cm00022a005>.
- [49] S. P. Zhdanov, *Molecular Sieve Zeolite-I, Adv. Chem. Ser., 101*, Kapitel Some Problems of Zeolite Crystallization, 20–43, American Chemical Society, **1971**.
- [50] C. S. Cundy, P. A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*, Microporous and Mesoporous Materials, 82 (1-2), (2005), 1 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>.
- [51] X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X*, Microporous and Mesoporous Materials, 90 (1-3), (2006), 53 , dedicated to the late Denise Barthomeuf, George Kokotailo and Sergey P. Zhdanov in appreciation of their outstanding contributions to zeolite science, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.044>.
- [52] L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, *Alkaline cations directing the transformation of FAU zeolites into five different framework types*, Chem. Commun., 49, (2013), 11737, URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC47292B>.

- [53] E. Basaldella, J. Tara, *Synthesis of LSX zeolite in the NaK system: Influence of the NaK ratio*, Zeolites, 15 (3), (1995), 243 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00006-E](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(94)00006-E).
- [54] J. Twu, P. K. Dutta, C. T. Kresge, *Raman spectroscopic studies of the synthesis of faujasitic zeolites: Comparison of two silica sources*, Zeolites, 11 (7), (1991), 672 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-2449\(05\)80170-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80170-8).
- [55] A. Tripathi, J. B. Parise, S. J. Kim, Y. Lee, G. M. Johnson, Y. S. Uh, *Structural Changes and Cation Site Ordering in Na and K Forms of Aluminogermanates with the Zeolite Gismondine Topology*, Chemistry of Materials, 12 (12), (2000), 3760, <http://dx.doi.org/10.1021/cm000459s>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cm000459s>.
- [56] A. Radulovic, V. Dondur, P. Vulic, Z. Miladinovic, G. Ciric-Marjanovic, R. Dimitrijevic, *Routes of synthesis of nepheline-type polymorphs: An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74 (9), (2013), 1212 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.03.019>.
- [57] I. Petrovic, A. Navrotsky, *Thermochemistry of Na-faujasites with varying Si/Al ratios*, Microporous Materials, 9 (1-2), (1997), 1 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00060-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00060-0).
- [58] H. Hui, *Effects of Na and K ions on the Crystallization of Low-silica X Zeolite and its Catalytic Performance for Alkylation of Toluene with Methanol*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 25 (1), (2014), 65.
- [59] J. M. Kneller, T. Pietraß, K. C. Ott, A. Labouriau, *Synthesis of dealuminated zeolites NaY and {MOR} and characterization by diverse methodologies: ^{27}Al and ^{29}Si {MAS} NMR, XRD, and temperature dependent ^{129}Xe {NMR}*, Microporous and Mesoporous Materials, 62 (1-2), (2003), 121 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00400-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00400-1).
- [60] J. Lynch, F. Raatz, P. Dufresne, *Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms*, Zeolites, 7 (4), (1987), 333 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90036-4](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(87)90036-4).
- [61] I. Halasz, E. Senderov, D. H. Olson, J.-J. Liang, *Further Search for Hydroxyl Nests in Acid Dealuminated Zeolite Y*, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (16), (2015), 8619, <http://dx.doi.org/10.1021/jp511082v>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp511082v>.
- [62] E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, *Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, (1987), 1531, URL <http://dx.doi.org/10.1039/F19878301531>.

- [63] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J. C. Groen, J. Perez-Ramirez, B. F. Sels, *Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions*, Chem. Soc. Rev., 45, (2016), 3331, URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00520E>.
- [64] L. Pine, *Vanadium-catalyzed destruction of USY zeolites*, Journal of Catalysis, 125 (2), (1990), 514 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90323-C](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(90)90323-C).
- [65] K. Hagiwara, T. Ebihara, N. Urasato, S. Ozawa, S. Nakata, *Effect of vanadium on {USY} zeolite destruction in the presence of sodium ions and steam-studies by solid-state {NMR}*, Applied Catalysis A: General, 249 (2), (2003), 213 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00289-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00289-8).
- [66] W. Lutz, R. Kurzhals, G. Kryukova, D. Enke, M. Weber, D. Heidemann, *Formation of Mesopores in USY Zeolites: A Case Revisited*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 636 (8), (2010), 1497, URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201000025>.
- [67] L.-E. Sandoval-Díaz, L.-A. Palomeque-Forero, C. A. Trujillo, *Towards understanding sodium effect on {USY} zeolite*, Applied Catalysis A: General, 393 (1-2), (2011), 171 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.038>.
- [68] X. Du, X. Li, H. Zhang, X. Gao, *Kinetics study and analysis of zeolite Y destruction*, Chinese Journal of Catalysis, 37 (2), (2016), 316 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60975-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60975-5).
- [69] D. W. Breck, *Crystalline molecular sieves*, Journal of Chemical Education, 41 (12), (1964), 678, <http://dx.doi.org/10.1021/ed041p678>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ed041p678>.
- [70] R. M. Barrer, P. J. Denny, 201. *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates*, J. Chem. Soc., 1, (1961), 971, URL <http://dx.doi.org/10.1039/JR9610000971>.
- [71] G. T. Kerr, *Chemistry of crystalline aluminosilicates. II. Synthesis and properties of zeolite ZK-4*, Inorganic Chemistry, 5, (1966), 1537.
- [72] V. Shen, K. Watanabe, A. T. Bell, *Theoretical Analysis of the Thermodynamics of ZSM-11 Zeolite Synthesis*, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (12), (1997), 2207, <http://dx.doi.org/10.1021/jp9631341>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp9631341>.
- [73] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *Guest/Host Interactions in High Silica Zeolite Synthesis: [5.2.1.0 2.6]Tricyclodecanes as Template Molecule*, Journal of

- the American Chemical Society, 118 (32), (1996), 7558, <http://dx.doi.org/10.1021/ja954246t>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja954246t>.
- [74] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *De novo design of structure-directing agents for the synthesis of microporous solids*, Nature, 382 (6592), (1996), 604, URL <http://dx.doi.org/10.1038/382604a0>.
- [75] A. P. Stevens, A. M. Gorman, C. M. Freeman, P. A. Cox, *Prediction of template location via a combined Monte Carlo-simulated annealing approach*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, (1996), 2065, URL <http://dx.doi.org/10.1039/FT9969202065>.
- [76] J.-C. Buhl, M. Gerstmann, W. Lutz, A. Ritzmann, *Hydrothermal Stability of the Novel Zeolite Type LSX in Comparison to the Traditional 13X Modification*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 630 (4), (2004), 604, URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200300370>.
- [77] L. M. Colyer, G. N. Greaves, S. W. Carr, K. K. Fox, *Collapse and Recrystallization Processes in Zinc-Exchanged Zeolite-A: A Combined X-ray Diffraction, XAFS, and NMR Study*, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (48), (1997), 10105, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp9718008>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp9718008>.
- [78] X. Du, X. Gao, H. Zhang, X. Li, P. Liu, *Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites*, Catalysis Communications, 35, (2013), 17, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.010>.
- [79] C. Kosanović, B. Subotić, I. Smit, *Thermally induced phase transformations in cation-exchanged zeolites 4A, 13X and synthetic mordenite and their amorphous derivatives obtained by mechanochemical treatment*, Thermochemica Acta, 317 (1), (1998), 25, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00353-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00353-0).
- [80] A. M. Taylor, R. Roy, *Zeolite studies IV: Na-P Zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P1*, The American Mineralogist, 49, (1964), 656.
- [81] C. Kosanović, B. Subotić, *Mechanochemical and Thermal Transformations of Amorphous and Crystalline Aluminosilicates*, Kemija u Industrij, 56 (1), (2007), 1.
- [82] I. A. Beta, H. Jobic, E. Geidel, H. Böhlig, B. Hunger, *Inelastic neutron scattering and infrared spectroscopic study of furan adsorption on alkali-metal cation-exchanged faujasites*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57 (7), (2001), 1393, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00481-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00481-9).
- [83] T. A. Egerton, A. H. Hardin, N. Sheppard, *Raman spectra of pyridine adsorbed on a series of ion-exchanged form of zeolite Y*, Canadian Journal of Chemistry, 54, (1976), 586.

- [84] T. Arakawa, M. Takakuwa, G.-y. Adachi, J. Shiokawa, *Physicochemical Studies of an Activated Europium Ion-exchanged Mordenite*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57 (5), (1984), 1290, <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.1290>, URL <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.57.1290>.
- [85] Y. Fang, H. Li, Y. Wang, , X. Liu, *Luminescent materials of annealed Eu³⁺-exchanged zeolite L crystals*, Dalton Transactions, 39, (2010), 11594.
- [86] S. Lee, H. Hwang, P. Kim, D.-J. Jang, *Time-resolved Eu luminescence spectra and kinetics at various Y zeolitic environments*, Catalysis Letters, 57 (4), (1999), 221, URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019080506836>.
- [87] H. Li, Y. Ding, Y. Wang, *Photoluminescence properties of Eu³⁺-exchanged zeolite L crystals annealed at 700 [degree]C*, CrystEngComm, 14, (2012), 4767, URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2CE25179E>.
- [88] Y. Ma, C. Yang, X. Wang, Z. Wang, H. Liu, M. Qin, *Preparation and photoluminescence property of europium, cerium, silver-codoped zeolite powder*, Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society, 42 (10), (2014), 1299, cited By 0, URL <http://dx.doi.org/10.7521/j.issn.0454-5648.2014.10.14>.
- [89] H. Wu, X. Yang, X. Yu, J. Liu, H. Yang, H. Lv, K. Yin, *Preparation and optical properties of Eu³⁺/Eu²⁺ in phosphors based on exchanging Eu³⁺-zeolite 13X*, Journal of Alloys and Compounds, 480 (2), (2009), 867 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.050>.
- [90] L. M. Colyer, G. Greaves, A. J. Dent, K. K. Fox, S. W. Carr, R. H. Jones, *In situ study of ceramic formation from Co²⁺ and Zn²⁺ exchanged zeolite-A using combined XRD/XAFS techniques*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 97 (1-4), (1995), 107 , synchrotron Radiation in Materials Science, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)00413-7](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(94)00413-7).
- [91] J. Bao, J. He, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *A Core/Shell Catalyst Produces a Spatially Confined Effect and Shape Selectivity in a Consecutive Reaction*, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2), (2007), 353, URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200703335>.
- [92] J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J. Y. Ying, *Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance*, Catal. Sci. Technol., 2, (2012), 987, URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY00309K>.
- [93] W. Kong, W. Dai, N. Li, N. Guan, S. Xiang, *A one-step route to SAPO-46 using H₃PO₃-containing gel and its application as the catalyst for methanol dehydration*,

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 308 (1-2), (2009), 127 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2009.03.036>.
- [94] G. Yang, J. He, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki, *Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins*, Applied Catalysis A: General, 329, (2007), 99 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.028>.
- [95] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York Singapore, 3. Auflage, **2005**, iSBN 0-203-49635-3.
- [96] K. Byrappa, M. Yoshimura, *6 - Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites*, K. Byrappa, M. Yoshimura (Editoren), *Handbook of Hydrothermal Technology (Second Edition)*, 269 – 347, William Andrew Publishing, Oxford, second edition Auflage, **2013**, ISBN 978-0-12-375090-7, URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-375090-7.00006-2>.
- [97] L. Ohlin, V. Berezovsky, S. Öberg, A. Farzaneh, A. Holmgren, M. Grahn, *Effect of Water on the Adsorption of Methane and Carbon Dioxide in Zeolite Na-ZSM-5 Studied Using in Situ ATR-FTIR Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (51), (2016), 29144, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09224>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09224>.
- [98] A. J. Shortland, K. Eremin, *The Analysis Of Second Millennium Glass From Egypt And Mesopotamia, Part 1: New Wds Analyses**, Archaeometry, 48 (4), (2006), 581, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00274.x>.
- [99] A. Shortland, N. Rogers, K. Eremin, *Trace element discriminants between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses*, Journal of Archaeological Science, 34 (5), (2007), 781 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2006.08.004>.
- [100] T. Rehren, I. C. Freestone, *Ancient glass: from kaleidoscope to crystal ball*, Journal of Archaeological Science, 56, (2015), 233 , scoping the Future of Archaeological Science: Papers in Honour of Richard Klein, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2015.02.021>.
- [101] C. M. Jantzen, K. G. Brown, J. B. Pickett, *Durable Glass for Thousands of Years*, International Journal of Applied Glass Science, 1 (1), (2010), 38, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00007.x>.
- [102] J. W. P. Schmelzer, I. S. Gutzow, *Glasses and the Glass Transition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.

- [103] A. Takada, R. Conradt, P. Richet, *Residual entropy and structural disorder in glass: A review of history and an attempt to resolve two apparently conflicting views*, Journal of Non-Crystalline Solids, 429, (2015), 33 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.019>.
- [104] C. A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*, Science, 267 (5206), (1995), 1924, URL <http://www.jstor.org/stable/2886440>.
- [105] G. Tammann, W. Hesse, *Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 156 (1), (1926), 245, URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19261560121>.
- [106] E. D. Zanotto, J. C. Mauro, *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*, Journal of Non-Crystalline Solids, 471 (Supplement C), (2017), 490 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [107] D. Turnbull, *Under what conditions can a glass be formed?*, Contemporary physics, 10 (5), (1969), 473.
- [108] I. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*, Springer Berlin / Heidelberg, **2013**.
- [109] J. Wong, C. A. Angell, *Glass: Structure by Spectroscopy*, University Microfilms, **1991**.
- [110] J. Zarzycki, *Les Verres et L'État Vitreux*, Masson, **1982**.
- [111] P. K. Gupta, *Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids*, Journal of Non-Crystalline Solids, 195 (1), (1996), 158 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00502-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(95)00502-1).
- [112] A. Joraid, S. Alamri, A. Abu-Sehly, M. Benghanem, *Nonisothermal crystallisation kinetics of amorphous selenium prepared by high-energy ball milling: A comparison with the melt-quenching and thin-film techniques*, Journal of Non-Crystalline Solids, 358 (10), (2012), 1268 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.029>.
- [113] M. Catauro, F. Bollino, R. Renella, F. Papale, *Sol-gel synthesis of SiO₂-CaO-P₂O₅ glasses: Influence of the heat treatment on their bioactivity and biocompatibility*, Ceramics International, 41 (10), (2015), 12578 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.075>.
- [114] K. L. Kearns, S. F. Swallen, M. D. Ediger, T. Wu, Y. Sun, L. Yu, *Hiking down the Energy Landscape: Progress Toward the Kauzmann Temperature via Vapor Deposition*, The Journal of Physical Chemistry B, 112 (16), (2008), 4934, PMID: 18386872, <http://dx.doi.org/10.1021/jp7113384>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp7113384>.

- [115] W. Vogel, *Glaschemie*, Springer Berlin / Heidelberg, 3. Auflage, **1992**.
- [116] L. Wondraczek, H. Behrens, Y. Yue, J. Deubener, G. W. Scherer, *Relaxation and Glass Transition in an Isostatically Compressed Diopside Glass*, Journal of the American Ceramic Society, 90 (5), (2007), 1556, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01566.x>.
- [117] A. Q. Tool, *Relation Between Inelastic Deformability And Thermal Expansion Of Glass In Its Annealing Range*, Journal of the American Ceramic Society, 29 (9), (1946), 240, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.x>.
- [118] J. C. Mauro, R. J. Loucks, P. K. Gupta, *Fictive Temperature and the Glassy State*, Journal of the American Ceramic Society, 92 (1), (2009), 75, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02851.x>.
- [119] G. W. Scherer, *Relaxation in Glass und Composites*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [120] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *Nature of the Glass Transition and the Glassy State*, The Journal of Chemical Physics, 28 (3), (1958), 373, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1744141>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1744141>.
- [121] G. Adam, J. H. Gibbs, *On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*, The Journal of Chemical Physics, 43 (1), (1965), 139, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696442>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696442>.
- [122] E. A. DiMarzio, *Equilibrium Theory Of Glasses*, Annals of the New York Academy of Sciences, 371 (1), (1981), 1, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1981.tb55650.x>.
- [123] C. A. Angell, D. R. Macfarlane, M. Oguni, *The Kauzmann Paradox, Metastable Liquids, and Ideal Glasses: A Summary*, Annals of the New York Academy of Sciences, 484 (1), (1986), 241, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1986.tb49574.x>.
- [124] H. Vogel, *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*, Physikalische Zeitschrift, 22, (1921), 645.
- [125] G. S. Fulcher, *Analysis Of Recent Measurements Of The Viscosity Of Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, 8 (6), (1925), 339, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x>.
- [126] G. S. Fulcher, *Analysis Of Recent Measurements Of The Viscosity Of Glasses - II*, Journal of the American Ceramic Society, 8 (12), (1925), 789, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb18582.x>.

- [127] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, D. C. Allan, *Viscosity of glass-forming liquids*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, (2009), 19781.
- [128] Q. Zheng, A. Mauro, J.C. and Ellison, M. Potuzak, Y. Yue, *Universality of the high-temperature viscosity limit of silicate liquids*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 83 (21), URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.212202>.
- [129] K. Ueberreiter, H. J. Orthmann, *Die Viskosität glasigen Selen von 0°C–100°C*, Kolloid-Zeitschrift, 123 (2), (1951), 84, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01512275>.
- [130] E. D. Zanotto, *Do cathedral glasses flow?*, American Journal of Physics, 66 (5), (1998), 392, URL <http://dx.doi.org/10.1119/1.19026>.
- [131] C. A. Angell, *Relaxations in Complex Systems*, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, **1985**.
- [132] C. Angell, *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems*, Journal of Non-Crystalline Solids, 131 (Part 1), (1991), 13 , proceedings of the International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90266-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(91)90266-9).
- [133] C. Angell, C. Moynihan, M. Hemmati, *‘Strong’ and ‘superstrong’ liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition*, Journal of Non-Crystalline Solids, 274 (1-3), (2000), 319 , *Physics of Non-Crystalline Solids 9*, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00222-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00222-2).
- [134] G. N. Greaves, S. Sen, *Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*, Advances in Physics, 56 (1), (2007), 1, <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00018730601147426>, URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018730601147426>.
- [135] G. Tammann, *Die Aggregatzustände*, Leopold Voss Verlag, Leipzig, **1922**.
- [136] G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leopold Voss Verlag, Leipzig, **1933**.
- [137] W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement In Glass*, Journal of the American Chemical Society, 54 (10), (1932), 3841, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [138] B. E. Warren, *The Diffraction of X-Rays in Glass*, Phys. Rev., 45, (1934), 657, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.45.657>.
- [139] W. Kossel, *Über Krystallwachstum*, Naturwissenschaften, 18 (44), (1930), 901, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01497028>.

- [140] I. N. Stranski, *Über die Energieschwellen beim Kristallwachstum*, Naturwissenschaften, 37 (13), (1950), 289, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00630898>.
- [141] W. Johnson, R. Mehl, *Reaction kinetics on processes of nucleation and growth*, American Institute Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Inst. Metals Div., Tech. Pub., 1089, (1939), 416.
- [142] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*, The Journal of Chemical Physics, 7 (12), (1939), 1103, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [143] A. N. Kolmogorov, *On the statistical theory of crystallization of metals*, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Mat, 3, (1937), 355–359.
- [144] H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry, 29 (11), (1957), 1702, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac60131a045>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [145] T. Ozawa, *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*, Journal of thermal analysis, 2 (3), (1970), 301, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01911411>.
- [146] K. Matusita, S. Sakka, *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot*, Journal of Non-Crystalline Solids, 38, (1980), 741 , international Congress on Glass, URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90525-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(80)90525-6).
- [147] C. A. Angell, *The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 92 (15), (1995), 6675, <http://www.pnas.org/content/92/15/6675.full.pdf>, URL <http://www.pnas.org/content/92/15/6675.abstract>.
- [148] D. Machon, F. Meersman, M. Wilding, M. Wilson, P. McMillan, *Pressure-induced amorphization and polyamorphism: Inorganic and biochemical systems*, Progress in Materials Science, 61, (2014), 216 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.12.002>.
- [149] D. R. Clarke, M. C. Kroll, P. D. Kirchner, R. F. Cook, B. J. Hockey, *Amorphization and Conductivity of Silicon and Germanium Induced by Indentation*, Phys. Rev. Lett., 60, (1988), 2156, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2156>.
- [150] P. Z. Zhu, F. Z. Fang, *Molecular dynamics simulations of nanoindentation of monocrystalline germanium*, Applied Physics A, 108 (2), (2012), 415, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-012-6901-y>.
- [151] I. Zarudi, J. Zou, L. C. Zhang, *Microstructures of phases in indented silicon: A high resolution characterization*, Applied Physics Letters, 82 (6), (2003), 874, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1544429>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1544429>.

- [152] C. R. Das, S. Dhara, Y.-R. Jeng, P.-C. Tsai, H. C. Hsu, B. Raj, A. K. Bhaduri, S. K. Albert, A. K. Tyagi, L. C. Chen, K. H. Chen, *Direct observation of amorphization in load rate dependent nanoindentation studies of crystalline Si*, Applied Physics Letters, 96 (25), (2010), 253113, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3456380>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3456380>.
- [153] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming, M. H. Manghnani, *Pressure-induced amorphization of crystalline silica*, Nature, 334 (6177), (1988), 52, URL <http://dx.doi.org/10.1038/334052a0>.
- [154] N. Binggeli, N. R. Keskar, J. R. Chelikowsky, *Pressure-induced amorphization, elastic instability, and soft modes in α -quartz*, Phys. Rev. B, 49, (1994), 3075, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.3075>.
- [155] Y. Fujii, M. Kowaka, A. Onodera, *The pressure-induced metallic amorphous state of SnI_4 . I. A novel crystal-to-amorphous transition studied by X-ray scattering*, Journal of Physics C: Solid State Physics, 18 (4), (1985), 789, URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/18/i=4/a=010>.
- [156] S. Sugai, *The pressure-induced metallic amorphous state of SnI_4 . II. Lattice vibrations at the crystal-to-amorphous phase transition studied by Raman scattering*, Journal of Physics C: Solid State Physics, 18 (4), (1985), 799, URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/18/i=4/a=011>.
- [157] G. Chen, N. Stamp, R. Haire, J. Peterson, *Pressure-induced amorphization in $\text{Eu}(\text{OH})_3$: A luminescence study*, Solid State Communications, 89 (12), (1994), 1005 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90503-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(94)90503-7).
- [158] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hebert, S. Kohara, D. A. Keen, T. Hammouda, D. Andrault, *Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward Perfect Glasses*, Journal of the American Chemical Society, 131 (34), (2009), 12333, pMID: 19705916, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja904054v>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja904054v>.
- [159] G. N. Greaves, F. Kargl, D. Ward, P. Holliman, F. Meneau, *Inelastic X-ray Scattering Studies of Zeolite Collapse*, AIP Conference Proceedings, 1092 (1), (2009), 51, <http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.3086234>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3086234>.
- [160] T. D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N. G. Greaves, T. Richards, G. I. Lampronti, S. A. T. Redfern, F. Blanc, O. K. Farha, J. T. Hupp, A. K. Cheetham, D. A. Keen, *Melt-Quenched Glasses of Metal-Organic Frameworks*, Journal of the American Chemical Society, 138 (10), (2016), 3484, pMID: 26885940, <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b13220>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b13220>.

- [161] Y. Yokota, H. Hashimoto, T. Yamaguchi, *Electron beam irradiation of natural zeolites at low and room temperatures*, Ultramicroscopy, 54 (2), (1994), 207 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)90119-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991(94)90119-8).
- [162] S. Wang, L. Wang, R. Ewing, *Electron and ion irradiation of zeolites*, Journal of Nuclear Materials, 278 (2-3), (2000), 233 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00246-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00246-9).
- [163] W. Loewenstein, *The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates*, American Mineralogist, 39 (1-2), (1954), 92.
- [164] N. Salman, C. Rüschler, J.-C. Buhl, W. Lutz, H. Toufar, M. Stöcker, *Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of {HY} zeolite*, Microporous and Mesoporous Materials, 90 (1-3), (2006), 339 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.032>.
- [165] A. Radulovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic, D. Arandjelovic, *Thermal transformation of Na-LTA zeolite into low-carnegieite: The influence of residual sodium and aluminium species*, Thermochimica Acta, 511 (1-2), (2010), 37 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.022>.
- [166] G. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin / Heidelberg, 2nd Auflage, **2003**.
- [167] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, H. Franz, *Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction*, Journal of Synchrotron Radiation, 22 (3), (2015), 675, URL <http://dx.doi.org/10.1107/S1600577515002222>.
- [168] D. Waasmaier, A. Kirfel, *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*, Acta Crystallographica Section A, 51 (3), (1995), 416, URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767394013292>.
- [169] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, R. J. Hower-ton, *Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections*, Journal of physical and chemical reference data, 4 (3), (1975), 471, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.555523>.
- [170] S. K. Lee, J. F. Stebbins, *The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses*, American Mineralogist, 84 (5-6), (1999), 937–945, URL <http://dx.doi.org/10.2138/am-1999-5-631>.
- [171] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, Journal of Computational Physics, 117 (1), (1995), 1 , URL <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.

- [172] A. C. T. van Duin, S. D. and Francois Lorant, W. A. G. III, *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*, Journal of Physical Chemistry A, 105, (2001), 9396, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [173] J. C. Fogarty, H. M. Aktulga, A. Y. Grama, A. C. T. van Duin, S. A. Pandit, *A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface*, The Journal of Chemical Physics, 132 (17), 174704, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3407433>.
- [174] W. Shinoda, M. Shiga, M. Mikami, *Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress*, Phys. Rev. B, 69, (2004), 134103, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134103>.
- [175] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L. Jochim, G. J. Martyna, *A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble*, Journal of Physics A: Mathematical and General, 39 (19), (2006), 5629, URL <http://stacks.iop.org/0305-4470/39/i=19/a=S18>.
- [176] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, The Journal of Chemical Physics, 81 (1), (1984), 511, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.447334>.
- [177] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Phys. Rev. A, 31, (1985), 1695, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>.
- [178] Y. Lee, S. W. Carr, J. B. Parise, *Phase Transition upon K⁺ Ion Exchange into Na-Low Silica X: Combined NMR and Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study*, Chemical Materials, 10, (1998), 2561.
- [179] N. L. Bowen, J. W. Greig, *Crystalline modifications of NaAlSiO₄*, American Journal of Science, Series 5 Vol. 10 (57), (1925), 204, <http://www.ajsonline.org/content/s5-10/57/204.full.pdf+html>, URL <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.s5-10.57.204>.
- [180] T. F. Barth, E. Posnjak, *Silicate structures of the cristobalite type. II. The crystal structure of Na₂CaSiO₄. III. Structural relationship of high-cristobalite, α -carnegieite and Na₂CaSiO₄*, Zeitschrift für Kristallographie, 81, (1932), 370.
- [181] F. Barth, E. Posnjak, *Silicate structures of the cristobalite type: I. The crystal structure of α -carnegieite (NaAlSiO₄)*, Zeitschrift für Kristallographie, 81 (9), (1932), 135 .
- [182] W. Borchert, J. Keidel, *Beiträge zur Reaktionsfähigkeit der Silikate bei niedrigen Temperaturen*, Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 1 (1), (1947), 17, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01112366>.

- [183] H. Schneider, O. W. Flörke, R. Stoeck, *The NaAlSiO₄ nepheline-carnegieite solid-state transformation*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 209 (2), (1994), 113, URL <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1994.209.2.113>.
- [184] W. B. J. Simmons, D. R. Peacor, *Refinement of the crystal structure of a volcanic nepheline*, American Mineralogist, 57, (1972), 1711.
- [185] W. A. Dollase, *Least-squares refinement of the structure of a plutonic nepheline*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 132, (1970), 27, URL <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1970.132.1-6.27>.
- [186] W. B. Badger, F. A. Hummel, *Phase Equilibrium in the System LiAlSiO₄-NaAlSiO₄-SiO₂*, Journal of the American Ceramic Society, 68 (2), (1985), C, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15279.x>.
- [187] J. W. Greig, T. F. W. Barth, *The system Na₂OAl₂O₃ 2SiO₂ (nephelinite, carnegieite) - Na₂OAl₂O₃ 6SiO₂ (albite)*, American Journal of Science, 35 A, (1938), 93.
- [188] Bowen, *Sodium potassium nephelites*, American journal of science (1880), 43, (1917), 115.
- [189] R. Klingenberg, J. Felsche, *Interstitial cristobalite-type compounds (Na₂O)_{i=0.33}Na[AlSiO₄]*, Journal of Solid State Chemistry, 61 (1), (1986), 40 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90004-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(86)90004-6).
- [190] R. Dimitrijevic, V. Dondur, P. Vulic, S. Markovic, S. Macura, *Structural characterization of pure Na-nephelines synthesized by zeolite conversion route*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (10), (2004), 1623 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.03.005>.
- [191] G. Greaves, F. Meneau, G. Sankar, *SAXS/WAXS and XAFS studies of zeolite stability*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 199, (2003), 98.
- [192] C. Brémard, M. L. Maire, *Low-Frequency Raman Spectra of Dehydrated Faujasitic Zeolites*, Journal of Physical Chemistry, 97, (1993), 9695, URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100140a028>.
- [193] P.-P. Knops-Gerrits, D. E. D. Vos, E. J. Feijen, P. A. Jacobs, *Raman spectroscopy on zeolites*, Microporous Materials, 8 (1-2), (1997), 3 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00088-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00088-0).
- [194] P. K. Dutta, K. M. Rao, J. Y. Park, *Correlation of Raman Spectra of Zeolites with Framework Architecture*, Journal of Physical Chemistry, 95, (1991), 6654 .

- [195] W. Mozgawa, W. Jastrzebski, M. Handke, *Cation-terminated structural clusters as a model for the interpretation of zeolite vibrational spectra*, Journal of Molecular Structure, 792-793 (0), (2006), 163 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.056>.
- [196] J. A. Lercher, A. Jentys, *Chapter 13 Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites*, A. C. Jiri Cejka, Herman van Bekkum, F. Schüth (Editoren), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Volumen 168 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, 435 – 476, Elsevier, **2007**, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80801-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80801-9).
- [197] P. K. Dutta, J. Twu, *Influence of Framework Si/Al Ration on the Raman Spectra of Faujasitic Zeolites*, Journal of Physical Chemistry, 95, (1991), 2498.
- [198] A. J. M. de Man, B. W. H. van Beest, M. Leslie, R. A. van Santen, *Lattice Dynamics of Zeolitic Silica Polymorphs*, Journal of Physical Chemistry, 94, (1990), 2524.
- [199] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, *Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline-anorthite joins*, American Mineralogist, 71, (1986), 694, URL http://www.minsocam.org/ammin/AM71/AM71_694.pdf.
- [200] F. A. Seifert, B. O. Mysen, D. Virgo, *Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$* , American Mineralogist, 67, (1982), 696.
- [201] S. K. Sharma, J. A. Philpotts, D. W. Matson, *Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses- a raman spectroscopic study*, Journal of Non-Crystalline Solids, 71 (1), (1985), 403 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90311-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(85)90311-4).
- [202] S. Sharma, D. Virgo, B. Mysen, *Structure of glasses and melts of $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$ ($x= 1, 2, 3$) composition from Raman spectroscopy*, Carnegie Inst. Wash. Yearb., 77, (1978), 649.
- [203] U. R. Evans, *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*, Trans. Faraday Soc., 41, (1945), 365, URL <http://dx.doi.org/10.1039/TF9454100365>.
- [204] J. V. Smith, O. F. Tuttle, *The nepheline-kalsilite system; Part I, X-ray data for the crystalline phases*, American Journal of Science, 255 (4), (1957), 282, <http://www.ajsonline.org/content/255/4/282.full.pdf+html>, URL <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.255.4.282>.

- [205] N. Foreman, D. R. Peacor, *Refinement of the nepheline structure at several temperatures*, Zeitschrift für Kristallographie, 132, (1970), 45 .
- [206] W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 22U, (1897), 289, URL <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>.
- [207] T. Threlfall, *Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule*, Organic Process Research & Development, 7 (6), (2003), 1017, <http://dx.doi.org/10.1021/op0300261>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/op0300261>.
- [208] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, **1977**.
- [209] D. R. Neuville, B. O. Mysen, *Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (10), (1996), 1727 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00049-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(96)00049-X).
- [210] C. L. Losq, D. R. Neuville, P. Florian, G. S. Henderson, D. Massiot, *The role of Al³⁺ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 126, (2014), 495 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.010>.
- [211] F. L. Galeener, *Planar rings in vitreous silica*, Journal of Non-Crystalline Solids, 49 (1-3), (1982), 53 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90108-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(82)90108-9).
- [212] B. O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert, *The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma*, Reviews of Geophysics, 20 (3), (1982), 353, URL <http://dx.doi.org/10.1029/RG020i003p00353>.
- [213] A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, G. N. Papatheodorou, *A high-temperature Raman spectroscopic investigation of the potassium tetrasilicate in glassy, supercooled, and liquid states*, The Journal of Chemical Physics, 125 (16), (2006), 164502, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2360275>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2360275>.
- [214] P. N. Sen, M. F. Thorpe, *Phonons in AX₂ glasses: From molecular to band-like modes*, Phys. Rev. B, 15, (1977), 4030, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4030>.
- [215] B. O. Mysen, A. Lucier, G. D. Cody, *The structural behavior of Al³⁺ in peralkaline melts and glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂*, American Mineralogist, 88 (11-12), (2003), 1668, <http://ammin.geoscienceworld.org/content/88/11-12/1668.full.pdf>, URL <http://dx.doi.org/10.2138/am-2003-11-1206>.

- [216] P. McMillan, B. Piriou, *The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system*, Journal of Non-Crystalline Solids, 53 (3), (1982), 279 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90086-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(82)90086-2).
- [217] F. L. Galeener, *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*, Phys. Rev. B, 19, (1979), 4292, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.19.4292>.
- [218] M. Vukcevic, *A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica*, Journal of Non-Crystalline Solids, 11 (1), (1972), 25 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90305-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(72)90305-5).
- [219] B. O. Mysen, D. Virgo, P. Danckwerth, F. A. Seifert, I. Kushiro, *Influence of pressure on the structure of melts on the joins NaAlO₂-SiO₂, CaAl₂O₂-SiO₂ and MgAl₂O₂-SiO₂*, Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen, 147, (1983), 281.
- [220] E. Lorch, *Neutron diffraction by germania, silica, and radiation-damaged silica glasses*, Journal of Physics, C., Proceedings of the Physical Society, Solid State Physics, [2]2 (2), (1969), 229.
- [221] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *The structure of vitreous silica*, Journal of Applied Crystallography, 2 (4), (1969), 164, URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006868>.
- [222] A. Leadbetter, A. Wright, *Diffraction studies of glass structure*, Journal of Non-Crystalline Solids, 7 (1), (1972), 23 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90015-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(72)90015-4).
- [223] D. W. Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11 (2), (1963), 431, <https://doi.org/10.1137/0111030>, URL <http://dx.doi.org/10.1137/0111030>.
- [224] R. Dupree, D. Holland, M. Mortuza, J. Collins, M. Lockyer, *Proceedings of the Third International Symposium on Glass Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 112 (1), (1989), 111 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90504-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(89)90504-8).
- [225] R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, *Six-coordinated silicon in glasses*, Nature, 328, (1987), 416.
- [226] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer, *²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels*, Langmuir, 21 (7), (2005), 3028, PMID: 15779981, <http://dx.doi.org/10.1021/la047336x>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/la047336x>.
- [227] G. Engelhardt, *Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites*, Studies in Surface Science and Catalysis, 58, (1991), 285.

- [228] F. Meneau, G. Greaves, *Identifying low and high density amorphous phases during zeolite amorphisation using small and wide angle X-ray scattering*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 238 (1-4), (2005), 70 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.020>.
- [229] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mägi, *²⁹Si-NMR-Untersuchungen zur Verteilung der Silicium-und Aluminiumatome im Aluminosilicatgitter von Zeolithen mit Faujasit-Struktur*, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 482, (1981), 49, URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19814821106>.
- [230] J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. Carmichael, *High-resolution ²⁹Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations*, American Mineralogist, 70, (1985), 332, URL http://www.minsocam.org/ammin/AM70/AM70_332.pdf.
- [231] S. K. Lee, J. F. Stebbins, *Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder*, Journal of Non-Crystalline Solids, 270 (1-3), (2000), 260 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00089-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00089-2).
- [232] J. F. Stebbins, Z. Xu, *NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass*, nature, 390, (1997), 60, URL <http://dx.doi.org/10.1038/36312>.
- [233] R. R. Deshpande, H. Eckert, *Sol-gel preparation of mesoporous sodium aluminosilicate glasses: mechanistic and structural investigations by solid state nuclear magnetic resonance*, J. Mater. Chem., 19, (2009), 3419, URL <http://dx.doi.org/10.1039/B900864K>.
- [234] R. Oestrike, W. hong Yang, R. Kirkpatrick, R. L. Hervig, A. Navrotsky, B. Montez, *High-resolution ²³Na, ²⁷Al and ²⁹Si {NMR} spectroscopy of framework Aluminosilicate glasses*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 51 (8), (1987), 2199 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90269-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(87)90269-9).
- [235] L.-S. Du, J. F. Stebbins, *Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution ¹¹B, ²⁷Al and ¹⁷O NMR study*, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (43-45), (2005), 3508 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.033>.
- [236] J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee, T. Kiczinski, *Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ²⁷Al {NMR}*, Journal of Non-Crystalline Solids, 275 (1-2), (2000), 1 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00270-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00270-2).

- [237] M. J. Toplis, D. B. Dingwell, K.-U. Hess, T. Lenci, *Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join SiO₂-NaAlSiO₄*, American Mineralogist, 82, (1997), 979.
- [238] A. E. Geissberger, F. L. Galeener, *Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature*, Phys. Rev. B, 28, (1983), 3266, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3266>.
- [239] J. Mikkelsen, F. Galeener, *Thermal equilibration of raman active defects in vitreous silica*, Journal of Non-Crystalline Solids, 37 (1), (1980), 71 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90480-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(80)90480-9).
- [240] N. Shimodaira, K. Saito, A. J. Ikushima, *Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures*, Journal of Applied Physics, 91 (6), (2002), 3522, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1452779>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1452779>.
- [241] N. Shimodaira, K. Saito, N. Hiramitsu, S. Matsushita, A. J. Ikushima, *Effects of fictive temperature and halogen doping on the boson peak in silica glass*, Phys. Rev. B, 71, (2005), 024209, URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.024209>.
- [242] D. Sykes, J. Kubicki, *Four-membered rings in silica and aluminosilicate glasses*, American Mineralogist, 81, (1996), 265, URL http://www.minsocam.org/MSA/AmMin/T0C/Articles_Free/1996/Sykes_p265-272_96.pdf.
- [243] J. D. Kubicki, D. Sykes, *Molecular orbital calculations of vibrations in three-membered aluminosilicate rings*, Physics and Chemistry of Minerals, 19 (6), (1993), 381, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00202975>.
- [244] J. E. Readman, P. M. Forster, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. B. Parise, J. A. Hriljac, *Pair distribution function analysis of pressure treated zeolite Na-A*, Chem. Comm., 3383–3385, URL <http://dx.doi.org/10.1039/b902874a>.
- [245] S. Kohara, K. Suzuya, *Intermediate-range order in vitreous SiO₂ and GeO₂*, Journal of Physics: Condensed Matter, 17 (5), (2005), S77, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=5/a=009>.
- [246] D. I. Grimley, A. C. Wright, R. N. Sinclair, *Neutron scattering from vitreous silica IV. Time-of-flight diffraction*, Journal of Non-Crystalline Solids, 119 (1), (1990), 49 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90240-M](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(90)90240-M).
- [247] X. Yuan, A. Cormack, *Local structures of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 283 (1), (2001), 69 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00363-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00363-5).

- [248] X. Yuan, A. Cormack, *Si-O-Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 319 (1), (2003), 31 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01960-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01960-9).
- [249] J. Du, A. Cormack, *The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation*, Journal of Non-Crystalline Solids, 349, (2004), 66 , glass Science for High Technology. 16th University Conference on Glass Science, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264>.
- [250] Y. Fu, Y. Song, Y. Huang, *An Investigation of the Behavior of Completely Siliceous Zeolite ZSM-5 under High External Pressures*, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (3), (2012), 2080, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp205107u>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp205107u>.
- [251] E. A. Havenga, Y. Huang, R. A. Secco, *An investigation of the effect of high pressure on the structure of siliceous zeolite Y*, Materials Research Bulletin, 38 (3), (2003), 381 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01061-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01061-9).
- [252] K. Binnemans, *Interpretation of europium(III) spectra*, Coordination Chemistry Reviews, 295, (2015), 1 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [253] S. S. Babu, P. Babu, C. K. Jayasankar, T. Troester, W. Sievers, G. Wortmann, *Photoluminescence from the 5 D 0 level of Eu 3+ ions in a phosphate glass under pressure*, Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (6), (2006), 1927, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=6/a=009>.
- [254] U. Kynast, V. Weiler, *Efficient luminescence from zeolites*, Advanced Materials, 6 (12), (1994), 937, URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19940061207>.
- [255] Y. Shepelev, Y. Smolin, I. Butikova, N. Kozlova, *Sodium neodymium tecto-alumosilicate hydrate*, Kristallografiya, 24, (1979), 469.
- [256] G. Calestani, G. Bacca, G. Andreetti, *Structural study of zeolite X exchanged with 'f' transition elements. I. Crystal structure of reference hydrated Na-X*, Zeolites, 7 (1), (1987), 54 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90120-5](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(87)90120-5).
- [257] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2008**, 978-3-11-020684-5, URL <http://www.degruyter.com/view/product/19732>.
- [258] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos, L. Wondraczek, *Structure and Properties of Orthoborate Glasses in the Eu2O3-(Sr,Eu)O-B2O3 Quaternary*, The Journal of Physical Chemistry B, 119 (7), (2015), 3259, pMID: 25601494, <http://dx.doi.org/10.1021/jp5120465>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp5120465>.

- [259] G. Gao, S. Krolkowski, M. Peng, L. Wondraczek, *Tailoring super-broad photoluminescence from Eu²⁺ and dual-mode Eu²⁺/Eu³⁺-doped alkaline earth aluminoborate glasses through site-similarity and ligand acidity*, Journal of Luminescence, 180, (2016), 234 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.025>.
- [260] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**, iSBN 3-540-58019-0.
- [261] G. Gao, J. Wei, Y. Shen, M. Peng, L. Wondraczek, *Heavily Eu₂O₃-doped yttria-aluminoborate glasses for red photoconversion with a high quantum yield: luminescence quenching and statistics of cluster formation*, J. Mater. Chem. C, 2, (2014), 8678, URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4TC01447B>.
- [262] K. Gaare, D. Akporiaye, *Effects of La Exchange on NaY and NaX Zeolites As Characterized by ²⁹Si NMR*, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (1), (1997), 48, <http://dx.doi.org/10.1021/jp962028w>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp962028w>.
- [263] J. F. Tanguay, S. L. Suib, *Luminescence as a Probe of Rare Earth Ions in Zeolites*, Catalysis Reviews, 29 (1), (1987), 1, <http://dx.doi.org/10.1080/01614948708067546>, URL <http://dx.doi.org/10.1080/01614948708067546>.
- [264] J. R. Bartlett, R. P. Cooney, R. A. Kydd, *Europium-exchanged synthetic faujasite zeolites: A luminescence spectroscopic study*, Journal of Catalysis, 114 (1), (1988), 58 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90009-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(88)90009-7).
- [265] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination*, Journal of rare earths, 14, (1996), 173.
- [266] W. Nieuwpoort, G. Blasse, *Linear crystal-field terms and the 5Do - 7Fo transition of the Eu³⁺ ion*, Solid State Communications, 4 (5), (1966), 227 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90034-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(66)90034-2).
- [267] J. A. Duffy, *Bonding, energy levels and bands in inorganic solids*, Longman Scientific & Technical, **1990**, iSBN: 0-582 - 03495-7.
- [268] S. Chakraborty, M. Severance, T. Young, P. K. Dutta, *Rapid Synthesis Method of Faujasitic Zeolite Frameworks Probed with Eu(III) Fluorescence Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (27), (2015), 15491, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04446>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04446>.
- [269] R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, O. Pilla, *Luminescence of Eu³⁺ ions during thermal densification of SiO₂ gel*, Journal of Materials Research, 7 (3), (1992), 745–753, URL <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1992.0745>.

- [270] X. Dou, W. Zhao, E. Song, G. Zhou, C. Yi, M. Zhou, *Photoluminescence characterization of $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78 (2), (2011), 821 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.12.038>.
- [271] Y. Tian, B. Chen, R. Hua, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, X. Li, J. Zhang, Y. Zheng, T. Yu, L. Huang, H. Yu, *Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphor*, Journal of Applied Physics, 109 (5), (2011), 053511, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3551584>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3551584>.
- [272] P. Berdowski, G. Blasse, *The critical concentration for quenching of the Eu^{3+} luminescence in some $\text{Gd}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$ systems*, Journal of Solid State Chemistry, 63 (1), (1986), 86 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90156-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(86)90156-8).
- [273] T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *Luminescence properties of Eu ion-exchanged Y-type zeolite*, Journal of Luminescence, 20 (3), (1979), 325 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90185-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(79)90185-6).
- [274] A. Herrmann, S. Fibikar, D. Ehrt, *Time-resolved fluorescence measurements on Eu^{3+} - and Eu^{2+} -doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (43-44), (2009), 2093 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.033>.
- [275] V. Sudarsan, F. C. J. M. van Veggel, R. A. Herring, M. Raudsepp, *Surface Eu^{3+} ions are different than “bulk” Eu^{3+} ions in crystalline doped LaF_3 nanoparticles*, J. Mater. Chem., 15, (2005), 1332, URL <http://dx.doi.org/10.1039/B413436B>.
- [276] P. Babu, C. Jayasankar, *Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses*, Physica B: Condensed Matter, 279 (4), (2000), 262 , URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00876-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00876-5).
- [277] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules*, Accounts of Chemical Research, 14 (12), (1981), 384, <http://dx.doi.org/10.1021/ar00072a004>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ar00072a004>.
- [278] M. F. Hazenkamp, A. M. H. van der Veen, N. Feiken, G. Blasse, *Hydrated rare-earth-metal ion-exchanged zeolite a: characterization by luminescence spectroscopy. Part 2.- The Eu^{3+} ion*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, (1992), 141, URL <http://dx.doi.org/10.1039/FT9928800141>.
- [279] S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, *The coordination environment of $\text{Eu}(\text{III})$ ions in hydrated A and Y zeolites as determined by luminescence lifetime and EXAFS measurements*, The Journal of Chemical Physics,

- 80 (5), (1984), 2203, <http://dx.doi.org/10.1063/1.446909>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.446909>.
- [280] P. P. Barthelemy, G. R. Choppin, *Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids*, Inorganic Chemistry, 28 (17), (1989), 3354, <http://dx.doi.org/10.1021/ic00316a023>, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ic00316a023>.
- [281] Y. Yu, F. Weng, D. Chen, P. Huang, Y. Wang, *Optical spectroscopy investigation on distribution of Eu^{3+} in nanostructured glass ceramics*, Journal of Applied Physics, 107 (9), (2010), 093504, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3402458>, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3402458>.
- [282] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C. Jayasankar, V. LavÅn, *Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu^{3+} -doped lead borate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (10), (2005), 929 , URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.010>.
- [283] G. Gao, L. Wondraczek, *Spectral asymmetry and deep red photoluminescence in Eu^{3+} -activated $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ glass ceramics*, Opt. Mater. Express, 4 (3), (2014), 476, URL <http://dx.doi.org/10.1364/OME.4.000476>.

Anhang

1 Fitdaten der in-situ-Hochtemperatur-XRD-Messungen

isothermer Kollaps des LSX

Tabelle 1: Fitdaten der mit Formel (4.2) angepassten Fläche $A(\{111\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen *in-situ*-HT-XRD-Messung.

T [°C]	$A(t_0)$		K		y_0		R^2
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	
829	181,48	2,19	9,73E-4	1,90E-5	14,00	0,33	0,9949
851	193,13	2,13	1,50E-3	2,49E-5	13,00	0,34	0,9952
857	140,66	1,43	4,20E-3	5,59E-5	6,01	0,15	0,9988
866	217,65	2,83	2,76E-3	5,07E-5	9,89	0,37	0,9965
884	226,37	13,30	7,07E-3	4,69E-4	15,95	1,02	0,9843

Tabelle 2: Fitdaten der mit Formel (4.2) angepassten Fläche $A(\{533\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen *in-situ*-HT-XRD-Messung.

T [°C]	$A(t_0)$		K		y_0		R^2
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	
820	20,68	0,24	3,90E-4	1,39E-5	7,69	0,22	0,9948
833	7,74	0,16	5,06E-4	1,71E-5	2,11	0,03	0,9850
842	6,25	0,14	1,20E-3	5,98E-5	2,74	0,06	0,9929
849	23,92	0,49	3,72E-3	1,05E-4	4,34	0,05	0,9930
859	28,58	0,66	4,20E-3	1,22E-4	4,55	0,06	0,9942

dynamischer Kollaps des LSX

Tabelle 3: Die für die Kissingerauftragung nach Gleichung (4.1) verwendeten Parameter aus den dynamischen *in-situ*-HT-XRD-Messungen. (T_{WP} - Temperatur des Wendepunkts als Temperatur der größten Reaktivität)

{111}		{220}	
Heizrate	T_{WP}	Heizrate	T_{WP}
[K/min]	[°C]	[K/min]	[°C]
2,23	863,3	2,18	834,4
5,32	884,8	5,25	849,3
7,67	887,2	7,52	866,0
0,56	828,5	0,54	810,3

isotherme Rekristallisation Carnegeit

Tabelle 4: Fitdaten der mit Formel (4.4) angepassten Fläche $A(\{111\})$ über Zeit t Auftragung, der isothermen *in-situ*-HT-XRD-Messung.

T [°C]	K		t_0		n		R ²
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	
833	2,10E-11	2,78E-11	9,73E-4	1,90E-5	2,5	0,14	0,98556
849	9,69E-11	9,14E-13	4,20E-3	5,59E-5	2,5	0,00	0,99567
859	2,43E-10	1,33E-11	2,76E-3	5,07E-5	2,5	0,00	0,99222

Arrhenius- und Kissingerauftragungen

Tabelle 5: Fitergebnisse der Arrhenius- bzw. Kissingerauftragungen aller *in-situ* Messungen aus Kapitel 4.2.(Carn - Carnegeit, Neph - Nephelin, dyn - dynamisch, isoth - isotherm)

Gerät	System	Netzebene	Methode	$\ln K_0$		E_a [kJ/mol]		R ²
				Wert	Fehler	Wert	Fehler	
DSC	LSX	-	dyn			547,5	8,2	0,99207
	Carn	-	dyn	22,2	1,1	356,8	8,2	0,99158
	Neph	-	dyn			419,9	7,5	0,90660
XRD	LSX	{111}	isoth	34,4	10,4	377,9	65,8	0,77864
	LSX	{533}	isoth	69,6	15,8	705,8	145,9	0,84842
	LSX	{111}	dyn	28,7	3,6	434,3	34,0	0,98187
	LSX	{220}	dyn	35,0	6,3	482,5	58,6	0,97966
	Carn	{111}	isoth	82,8	2,8	981,1	25,8	0,99796

2 Fitdaten der dynamischen Lebenszeitfluoreszenzmessungen

Tabelle 6: Fitdaten der Fluoreszenzabklingkurven zur Ermittlung der Lebenszeit. (t - Behandlungszeit, $I(t_0)$ - Präexponentieller Faktor, τ - Fluoreszenzlebenszeit, y_0 - Ordinatenkorrekturwert)

T [°C]	t [h]	$I_1(t_0)$		τ_1 [ms]		$I_2(t_0)$		τ_2 [ms]		y_0		χ^2
		Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	
20		3762,2	8,8	0,277	8,4E-4	-	-	-	-	4,0	0,38	1,06
75	1	4612,9	6,8	0,282	4,3E-4	-	-	-	-	0,5	0,25	1,02
150	1	4460,4	9,6	0,277	7,9E-4	-	-	-	-	5,3	0,42	1,07
300	1	1539,4	5,1	0,364	1,8E-3	-	-	-	-	3,4	0,37	1,06
600	1	4698,5	8,2	0,398	9,9E-4	-	-	-	-	8,8	0,30	1,27
830	3	3941,5	16,2	0,391	5,4E-3	602,9	5,7	1,13	2,1E-2	3,7	0,28	1,11
830	5	3633,5	16,2	0,380	2,5E-3	698,2	5,7	1,15	3,3E-2	3,8	0,30	0,91
830	10	2226,7	20,7	0,419	1,1E-2	1456,1	7,1	1,61	1,3E-2	2,8	0,37	1,10
830	15	2632,3	22,0	0,411	9,7E-3	1599,9	7,3	1,63	1,3E-2	3,4	0,37	1,19
830	20	1310,1	21,8	0,619	3,4E-2	3093,8	9,2	2,03	9,2E-3	1,5	0,33	1,05
850	1	3992,6	19,53	0,405	3,08E-3	402,2	5,28	1,52	4,9E-3	-1,7	0,38	1,09
850	3	3087,7	21,5	0,430	8,3E-3	1366,5	6,93	1,60	1,3E-2	1,6	0,27	1,14
850	5	1404,0	9,2	0,627	2,9E-2	2884,8	9,2	1,99	9,6E-3	1,3	0,35	0,97
850	7	-	-	-	-	4320,6	7,10	1,93	4,3E-3	2,3	0,26	1,16
850	9	-	-	-	-	4739,4	7,42	1,95	3,9E-3	0,3	0,29	1,07
850	11	-	-	-	-	4386,1	7,3	1,92	4,8E-3	-0,9	0,36	1,08

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 11. Juni 2018

Theresia Mechthild Palenta